



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

VIENNA
UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY

DIPLOMARBEIT

***PORTABLES
RÖNTGENFLUORESZENZSPEKTROMETER MIT
VAKUUMKAMMER ZUR IN SITU ANALYSE VON
OBJEKTEN AUS KUNST UND ARCHÄOMETRIE***

ausgeführt am

**Atominstitut der Österreichischen Universitäten
der Technischen Universität Wien**

in Kooperation mit der

**International Atomic Energy Agency – Instrumentation Unit
im Agency's Laboratory Seibersdorf**

unter der Anleitung von

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Peter WOBRAUSCHEK

durch

Günter Buzanich

Hubertusgasse 14
2732 Zweiersdorf

Mat.Nr.: 9525973

Wien, im Oktober 2007

KURZFASSUNG

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist das am weitesten verbreitete Verfahren zur Untersuchung von Kunstgegenständen, vor allem weil es nicht notwendig ist, die Gegenstände durch Probennahmen zu zerstören.

Bisher war die Problematik, dass herkömmliche Röntgenfluoreszenzspektrometer eine Wasserkühlung für die Röntgenröhre und flüssigen Stickstoff zur Kühlung der Detektoren benötigten.

Erst durch die Entwicklung von luftgekühlten Niederleistungsröhren, die in Kombination mit Röntgenoptiken vergleichbar hohe Photonenflüsse wie Standardröhren liefern, sowie von Silizium-Drift-Detektoren, bei der eine Peltierkühlung den flüssigen Stickstoff ersetzt, wurde die Entwicklung kompakter und somit portabler XRF-Spektrometer möglich.

In den letzten Jahren wurden verschiedene Systeme entwickelt und einige werden bereits kommerziell vertrieben. Alle diese Anlagen haben jedoch den Nachteil, dass sie ausschließlich an Luft arbeiten, wodurch kein Nachweis der leichten Elemente möglich ist. Der Nachweis dieser Elemente ist nur möglich, wenn die Messung im Vakuum stattfindet und da diese bisher in eine evakuierbare Messkammer eingebracht werden mussten, wurde die Größe der analysierbaren Objekte dadurch beschränkt.

Daher war die Aufgabenstellung für diese Arbeit, ein portables Spektrometer zu entwickeln, mit dem man in der Lage ist die chemischen Elemente von Natrium aufwärts zu detektieren, ohne die Proben in Form oder Größe einzuschränken.

Dies wurde durch die Konstruktion einer Vakuumkammer erreicht, in der ein Vakuum mit einem Druck in der Größenordnung von 0,1mbar erreicht wird. Dadurch wird die Absorption in Luft, sowohl für die anregende als auch für die emittierte Strahlung, minimiert, wodurch der Nachweis von leichten Elementen möglich ist. Die Kammer beinhaltet den Detektorfinger, eine Farbvideokamera, den Wechselmechanismus zwischen Polykapillare und Zylinderkollimator sowie zwei Laser.

Durch ein 7,5µm dickes KaptonTM-Fenster, kann der Primärstrahl zur Probe und die Fluoreszenzstrahlung zum Detektor gelangen, wodurch die Probe 1-2mm vor der Kammer zu positionieren ist, weshalb die Objekte in ihren Abmessungen nicht eingeschränkt werden.

Als Strahlenquelle dient eine, Low-Power-Röhre mit einer Pd-Anode. Die Röhre hat eine maximale Betriebsspannung von 50kV, bei einem Röhrenstrom von max. 1mA und der Elektronenstrahl wird auf einen Punkt von nur etwa 400µm Durchmesser fokussiert.

Eine Polykapillare mit einem Punktfokus von 160µm oder ein Kollimator mit 1mm Durchmesser können, durch die automatische Wechsellvorrichtung, während des Betriebes in den Primärstrahl eingebracht werden.

Die Fluoreszenzstrahlung wird mittels eines peltiergekühlten Silizium-Drift-Detektors, mit einem 8µm Be-Fenster und einer aktiven Fläche von 10mm² detektiert.

Die Laser sind so eingestellt, dass sie sich genau am selben Punkt kreuzen, an dem sich Primärstrahl und Detektorachse schneiden, wodurch sich mittels der eingebauten Kamera die Probe genau positionieren lässt.

Die Arbeit wurde auf der IXCOM-18 ("International Congress on X-ray Optics and Microanalysis") in Frascati, Rom (Italien), vorgestellt und in der Zeitschrift Spectrochimica Acta B publiziert (<http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2007.08.003>).

Das Interesse an dieser Messapparatur ist sehr groß, so wurde ein Spektrometer dieser Bauart für die Technische Universität in Lissabon hergestellt und ein weiters ist, im Rahmen eines vom FWF geförderten Projektes, für das Kunsthistorische Museum Wien in Planung.

ABSTRACT

X-ray fluorescence analysis is the mostly used method for the analysis from works of art, primarily because it is not necessary to take samples of the objects. The problem is that commercial spectrometers need water cooling for the tube and liquid nitrogen for the detector.

With the development of air cooled low-power-tubes, which leads in combination with polycapillary optics to a photon flux which is comparable to standard tubes, and silicon-drift-detectors which are cooled with peltier elements, the development of compact and portable XRF-spectrometers is possible.

In recent years several systems was developed, but all of these has the disadvantage that the work exclusively in air and therefore the analysis of light elements is not possible. These elements are only to detect if the measurement is made under vacuum, which restricts the size of the objects to be analysed, as they normally had to be mounted inside the chamber.

Therefore the definition of the project was to build a spectrometer, which is portable and able to detect all elements from sodium upwards without any restriction to the objects.

This has been reached by the construction of a vacuum chamber, which can be pumped down to the 0.1mbar level and this reduces the absorption of the excitation and fluorescence radiation in air. The chamber includes the detector snout, a CCD-camera, the changing mechanism between the collimator and the polycapillary, two lasers and a LED. Trough a 7.5 μ m thin Kapton™-window in front of the chamber the primary radiation gets to the sample and the fluorescence radiation to the detector. Due to the fact that the specimen is positioned 1-2mm in front of the chamber there is no limitation of his size.

A low power Pd-anode tube operated up to 50kV and 1mA with a point focus of 400 μ m was used as excitation source.

A polycapillary lens with spot size about 160 μ m or a collimator with 1mm inner diameter can be used alternatively for focusing or collimation of the primary beam.

The fluorescence radiation was collected by a Silicon drift detector with an active area of 10mm² and an 8 μ m Be entrance window.

Two laser pointers are mounted inside the chamber. The beams of the laser pointers cross at a point outside the chamber in front of the entrance window and coincide with the focal spot of the polycapillary.

The work was presented at the IXCOM-18 ("International Congress on X-ray Optics and Microanalysis") in Frascati, Rome (Italy), and published in Spectrochimica Acta B (<http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2007.08.003>).

A spectrometer of this type was build for the Technical University of Lisbon and another one is planed to be build for the Kunsthistorisches Museum in Vienna.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Historischer Überblick	1
1.1.1	Wilhelm Conrad Röntgen	2
1.1.2	Charles Glover Barkla	2
1.1.3	Henry Gwyn Jeffreys Moseley	2
1.1.4	Niels Henrik David Bohr	3
1.2	Anwendungen	3
1.2.1	In der Medizin	3
1.2.2	In der Technik	3
1.2.3	In der Kunst und Archäologie	3
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Einordnung im elektromagnetischen Spektrum	5
2.2	Das Bohr'sche Atommodell	5
2.3	Wechselwirkungen von geladenen Teilchen mit Materie	7
2.3.1	Basisprozesse	7
2.3.1.1	Stöße mit der Atomhülle	7
2.3.1.2	Strahlungsbremung im Coulombfeld des Atoms	7
2.4	Entstehung der Röntgenstrahlung	7
2.4.1	Kontinuierliche Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung)	7
2.4.2	Charakteristische Röntgenstrahlung	10
2.5	Wechselwirkungsprozesse von Photonen mit Materie	13
2.5.1	Basisprozesse	13
2.5.1.1	Absorption	14
2.5.1.2	Elastische Streuung	14
2.5.1.3	inelastische Streuung	14
2.5.2	Wechselwirkung mit dem Atomkern	14
2.5.3	Wechselwirkung mit der Atomhülle	14
2.5.4	Wechselwirkung mit dem Coulombfeld	15
2.6	Wechselwirkungen von Röntgenstrahlung mit Materie	15
2.6.1	Photoeffekt	15
2.6.2	Elastische Streuung	17
2.6.3	Inelastische Streuung - Comptonstreuung	18
2.6.4	Schwächungsgesetz	19
2.7	Optische Theorie der Röntgenstrahlung	21
2.7.1	Brechung und Reflexion an der Grenzfläche zweier Dielektrika	22
3	Röntgenfluoreszenzanalyse	25
3.1	Einleitung	25
3.1.1	Qualitative Analyse	26
3.1.2	Quantitative Analyse	26

3.2 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	30
3.2.1 Röntgenröhre	30
3.2.2 Detektor	32
3.2.3 Vorverstärker	35
3.2.4 Hauptverstärker	35
3.2.5 Analog-Digital-Konverter (ADC)	35
3.2.6 Vielkanalanalysator	35
 4 Bauteile des Spektrometers	37
4.1 Der OXFORD - 50W XTF5011 Generator	37
4.2 Die OXFORD - XTF5011 Röntgenröhre	37
4.3 Die XOS Polykapillaroptik.....	39
4.4 Der Ketek Silizium Drift Detektor	40
 5 Konstruktion, Montage und Justierung	43
5.1 Vorgaben und Zielsetzung	43
5.2 Testaufbau Kollimationswechsler	44
5.3 Design der Vakuumkammer	46
5.4 Wechsel zwischen Kollimator und Polykapillare	47
5.5 Justierung der Polykapillare	48
5.6 Positionierung der Probe	50
5.7 Justierung der Laser	51
5.8 Aufbau der Kammer	51
 6 Messungen und Ergebnisse	55
6.1 Dosisbestimmung und Sicherheitsempfehlungen	55
6.2 Ermittlung der Brennfleckgröße im Arbeitsabstand	57
6.3 Bronzestatue "Pferd"	58
6.4 Messung zweier Sätze Standardmaterialien	59
6.5 Satz von acht verschiedenen Bronzelegierungen	57
6.6 IAEA-Soil7 Standard-Referenzmaterial	62
6.7 Messungen am Kunsthistorischen Museum Wien	63
6.7.1 Ägyptische Stele AEOS 5073	63
6.7.2 Orientalischer Sattel HJRK C142	68

7 Zusammenfassung und Ausblick.....	77
A Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	79
B Literaturverzeichnis	83
C Danksagung	85
Anhang A-1 - Generator.....	I
Anhang A-2 - Röntgenröhre	V
Anhang A-3 - Polykapillare.....	XI
Anhang B-1 - Getriebemotor	XV
Anhang B-2 - Rutschkupplung	XXI
Anhang B-3 - CMOS Farbkamera	XXV
Anhang B-4 - Laser	XXIX
Anhang C - Dosismessungen	XXXIII
Anhang D - Dünnschichtproben	XXXIX
Anhang E - Eureka Report	XLVII
Anhang F - Referenzwerte Soil7	LXXXVII
Anhang - Pläne Testaufbau	XCI
Anhang - Pläne	CI

1 EINLEITUNG

1.1 Historischer Überblick

1895: **Wilhelm Conrad Röntgen** beobachtet bei Versuchen mit „Kathodenstrahlen“ optische Fluoreszenz in einiger Entfernung neben der Entladungsröhre.

Nobelpreis 1901: "in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the remarkable rays subsequently named after him" ¹

1911: **Charles Glover Barkla** beobachtete bei Streuexperimenten die Polarisierbarkeit von Röntgenstrahlen, sowie Absorptionskanten und Emissionslinien.

Nobelpreis 1917: "for his discovery of the characteristic Röntgen radiation of the elements" ¹

1912: **Max von Laue, Walther Friedrich** und **Paul Knipping** untersuchten Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, und erbrachten somit den Beweis der Wellennatur der Röntgenstrahlung.

Nobelpreis 1915: "for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals" ¹

1912: **William Henry Bragg** und sein Sohn **William Lawrence Bragg** veröffentlichen ihre Arbeit über die Röntgendiffraktion und deren Anwendung in der Kristallstrukturanalyse.

Nobelpreis 1915: "for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays" ¹

1913: **Henry Gwyn Jeffreys Moseley** erforschte die Emissionsspektren verschiedener Elemente und stellte den Zusammenhang zwischen der Frequenz der auftretenden Röntgenlinien und der Ordnungszahl her (Moseleysches Gesetz).

1913: **William David Coolidge** baute die erste Glühkathoden-Vakuumröhre, welche reproduzierbare Strahlungsqualität und Strahlungsintensität lieferte.

1913: **Niels Henrik David Bohr** entwickelt das nach ihm benannte Bohr'sche Atommodell.

Nobelpreis 1922: "for his services in the investigation of the structure of atoms and of the radiation emanating from them" ¹

1916: **Robert Andrews Millikan** fand die experimentelle Bestätigung für den 1905 durch **Albert Einstein** postulierten Teilchencharakter des Lichts.

1922: **Karl Manne Georg Siegbahn** misst die Röntgenlinien der chemischen Elemente und veröffentlicht die Ergebnisse in einem Buch mit dem Titel „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“.

Nobelpreis 1924: "for his discoveries and research in the field of X-ray spectroscopy" ¹

1925: **Erwin Schrödinger** beseitigt mit der Formulierung der Wellenmechanik den scheinbaren Widerspruch von Wellen- und Teilchencharakter des Lichtes.

Nobelpreis 1933: "for the discovery of new productive forms of atomic theory" ¹

¹ **Nobelpreis.org:** http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/

1928: **Hans Wilhelm Geiger** und **Walther Müller** entwickeln einen gasgefüllten Detektor zur Messung der Intensität ionisierender Strahlung.

1960: **E. M. Pell** entwickelt den ersten Si(Li)-Detektor.

1962: **D.W. Freck** und **J. Wakefield** entwickeln den ersten Ge(Li)-Detektor.

1.1.1 Wilhelm Conrad Röntgen

Nach der Entdeckung am 8.11.1895, untersuchte er in einer Reihe von Experimenten die Eigenschaften dieser neuen Strahlung, die er selbst X-Strahlen nannte und fasste die Ergebnisse in einer ersten, bereits am 28.12.1895 erschienen, Publikation mit dem Titel „Über eine neue Art von Strahlen“² zusammen.

Bei seinen Experimenten konnte er bei einigen Materialien Fluoreszenz im sichtbaren Spektrum feststellen. Auch konnte er Ionisation, Absorption und Durchdringungsfähigkeit der neuen Strahlen nachweisen. Letztere Eigenschaft war, aufgrund der auch für Laien offensichtlichen Nützlichkeit in der Medizin, maßgeblich an der schnellen Verbreitung und Weiterentwicklung der Technologie beteiligt.

Andere erwartete Eigenschaften wie Polarisierbarkeit, Brechung und Reflexion hingegen konnte er nicht nachweisen.

W.C. Röntgen erhielt für seine Arbeiten über die Röntgenstrahlung 1901 den ersten Nobelpreis für Physik.

1.1.2 Charles Glover Barkla

In den Jahren 1905 bis 1911 beobachtete er bei Streuexperimenten die Polarisierbarkeit von Röntgenstrahlen, welche schon von sichtbarem Licht bekannt war und lieferte somit ein starkes Indiz für die elektromagnetische Wellennatur der Strahlen.

Das Auftreten von Absorptionskanten und Emissionslinien, die er K-, L-, M-,...Linien nannte und die noch heute so benannt werden, war jedoch seine wichtigste Entdeckung, wofür er auch 1917 den Nobelpreis erhielt.

1.1.3 Henry Gwyn Jeffreys Moseley

Seine Entdeckung kann als Geburtsstunde der Röntgenfluoreszenzanalyse angesehen werden, da er für eine Reihe von Elementen den Zusammenhang zwischen der Frequenz der auftretenden Röntgenlinie und der Ordnungszahl des entsprechenden Elementes herstellte. Mit der Formulierung des so genannten Moseleyschen Gesetzes legte er den Grundstein für die qualitative und quantitative spektrochemische Analyse.

² **Röntgen W.C.:** Sitzungsbuch der Würzburger Phys-Med-Gesellschaft 1895, Seite 132

1.1.4 Niels Henrik David Bohr

Er entwickelte auf Grundlage des Rutherford'schen Atommodells, mit Hilfe der zur Quantenphysik aufgestellten Theorien von Max Planck und Albert Einstein in Verbindung mit den Gesetzen der klassischen Physik, das nach ihm benannte Bohr'sche Atommodell. Dieses ist später durch quantenmechanische Überlegungen abgelöst worden, jedoch erweist es sich aufgrund seiner Einfachheit als äußerst praktisch für die Interpretation der charakteristischen Röntgenstrahlung.

1.2 Anwendungen

Für Röntgenstrahlung gibt es vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in Medizin, Biologie, Biochemie, Umweltanalytik, Technik sowie in Archäologie und Kunst.

1.2.1 In der Medizin

Mit Röntgenstrahlen kann der menschliche Körper durchleuchtet werden, wobei die Knochen und bei neueren Geräten auch innere Organe sichtbar gemacht werden können. Neben den herkömmlichen 2-dimensional abbildenden Geräten gibt es seit 1971 auch so genannte Computertomographen. Diese berechnen aus einer großen Anzahl von herkömmlichen Röntgenbildern, welche aus verschiedenen Richtungen aufgenommen werden, ein 3-dimensionales Abbild des Körpers.

1.2.2 In der Technik

Röntgenstrahlung findet in den verschiedensten Gebieten der Technik Anwendung. Zum Beispiel bei chemischen Elementanalysen, Oberflächen- und Strukturanalysen, in der Wafertechnologie und der Materialforschung.

Durch die Entwicklung von Spezialverfahren wie z.B. der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse, beziehungsweise durch die Nutzung neuer Anregungsquellen wie Synchrotronstrahlung und nicht zuletzt durch die Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenoptiken, wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse zu einem derart leistungsfähigem Verfahren, dass sogar die hohen Anforderungen der Halbleiterindustrie erfüllt werden können.

1.2.3 In der Kunst und Archäologie

In der Kunst ist vor allem die Zerstörungsfreiheit der Analyseverfahren von entscheidender Bedeutung, wobei die Anwendungen von der Untersuchung des Innenlebens von Mumien, über die Aufdeckung von Fälschungen, bis zur Bestimmung der Herkunft der Kunstgegenstände reichen. So ermöglicht Röntgenstrahlung z.B. hinter die Mumifizierung zu blicken, ohne diese zu beschädigen, woraus eine Vielzahl von Erkenntnissen gewonnen werden kann. Beispielsweise können so die Todesursache oder allfällige Krankheiten der Mumifizierten ermittelt werden. Durch Röntgenaufnahmen konnte unter anderem entdeckt werden, dass eine Pfeilspitze, die in „Ötzi's“ linker Schulter gefunden wurde, höchstwahrscheinlich

zum Tod der Gletschermumie geführt hat. Auch lassen sich die Werke alter Meister von denen ihrer Schüler, beziehungsweise was viel wichtiger ist, von professionellen Fälschungen unterscheiden.

2 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Einordnung im elektromagnetischen Spektrum

Der Energiebereich der Röntgenstrahlung reicht im EM-Spektrum (siehe Bild 2.1) von Ultraviolett bis zur Gamma- bzw. Höhenstrahlung, wobei die Bereiche stark überlappen. Die Unterscheidung zwischen Gamma- und Röntgenstrahlung erfolgt aufgrund ihrer Entstehung, wobei Gammastrahlung bei Prozessen im Atomkern und Röntgenstrahlung durch Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen entsteht.

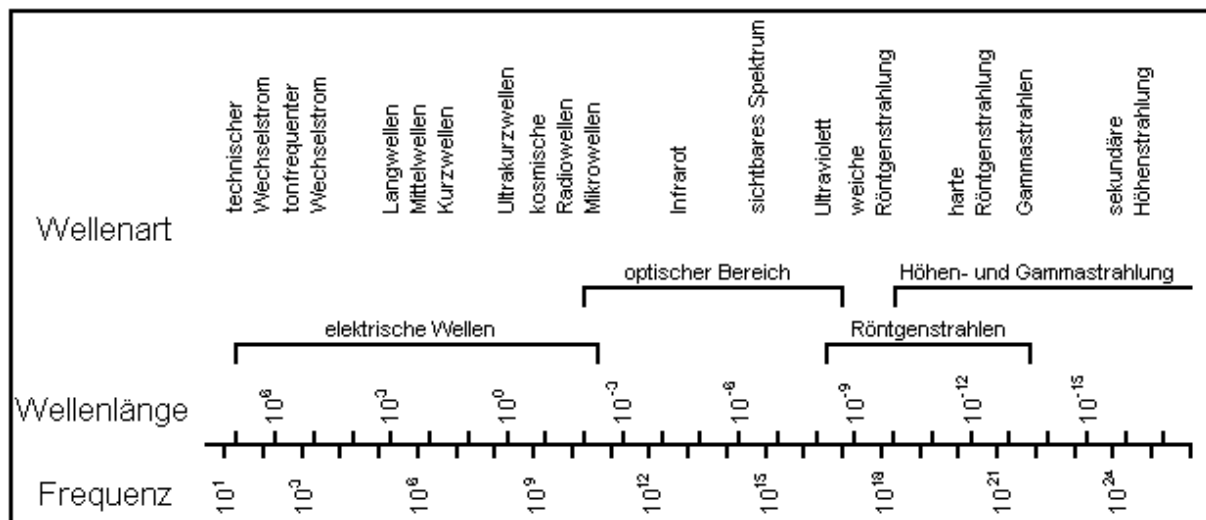


Abb. 2.1 Das elektromagnetische Spektrum

Der Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung erstreckt sich von $\sim 10^{-8}$ bis 10^{-12} m, was einem Energiebereich von ~ 120 eV bis einigen 100 keV entspricht, wobei diese Abgrenzungen als fließend und nicht als feste Grenzen anzusehen sind.

2.2 Das Bohr'sche Atommodell

Obwohl inzwischen durch quantenmechanische Überlegungen ersetzt, ist wie schon erwähnt das Bohr'sche Atommodell praktisch und vollkommen ausreichend für die Interpretation der charakteristischen Röntgenstrahlung.

Wie beim Rutherford'schen Modell bewegen sich auch hier die Elektronen um einen positiv geladenen Kern, jedoch nun in stationären Zuständen, den so genannten Schalen. Die Elektronen werden als Materiewelle aufgefasst. Damit diese sich nicht selbst auslöscht, muss der Umfang der Bahn ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein, woraus folgt, dass Bahnradius und Energie nur diskrete Werte annehmen können.

Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik müsste das Elektron (geladenes Teilchen), das um den Kern kreist (Zentripetalbeschleunigung), kontinuierlich EM-Strahlung emittieren, wodurch es Energie verlieren und letztendlich in den Kern stürzen würde. In diesem Modell gibt das Elektron jedoch keine Energie ab, außer es kann in einen energetisch niedrigeren Zustand gelangen, wobei die Energie des emittierten Photons gleich der Energiedifferenz der beiden Zustände ist.

Die Erweiterung zum Rutherford'schen Modell kann in den zwei so genannten Bohr'schen Postulaten zusammengefasst werden:

1. Die Bewegung der Elektronen um den Kern erfolgt auf stabilen Bahnen mit diskreten Energien E_n , für die die klassische Elektrodynamik keine Gültigkeit besitzt.
2. Der Übergang zwischen zwei stationären Zuständen $E_m \rightarrow E_n$ erfolgt durch Aufnahme oder Abgabe eines Photons mit der Energie:

$$h\nu_{mn} = |E_m - E_n|$$

$$h = 2\pi\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34} [\text{Js}] \dots \text{Plank'sches Wirkungsquantum}$$

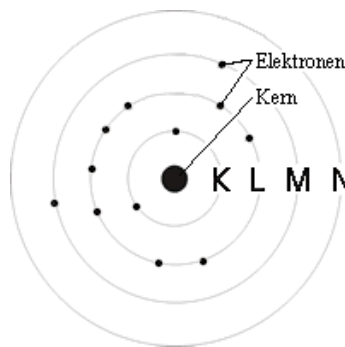


Abb. 2.2 Bohr'sches Atommodell

Die Zustände der Elektronen lassen sich durch vier Quantenzahlen charakterisieren:

1. Hauptquantenzahl n ($n=1,2,3,\dots$): Sie gibt an in welcher Schale sich das Elektron befindet, wobei $n=1$ die K-Schale, $n=2$ die L-Schale usw. bezeichnet.
2. Drehimpulsquantenzahl l ($l=0,1,2,\dots,n-1$): Der Bahndrehimpuls des Elektrons tritt nur als ganzzahliges Vielfaches des Plank'schen Wirkungsquantums auf und wird durch ℓ charakterisiert.
3. Magnetquantenzahl m_l ($m_l=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm \ell$): Sie beschreibt die Komponente des Gesamtdrehimpulses, projiziert auf eine durch ein Magnetfeld (z.B. ein äußeres oder das des rotierenden Kerns) vorgegebene Richtung.
4. Spinquantenzahl s ($s=1/2$): Als Spin wird der Eigendrehimpuls der Elektronen bezeichnet, die Projektion auf das vorgegebene Magnetfeld ergibt zwei Vorzugsrichtungen, parallel und antiparallel zum Feld, was durch die Quantenzahl der Spinprojektion m_s ($m_s=\pm 1/2$) ausgedrückt wird.

Daraus folgt für die maximale Besetzungszahl der einzelnen Schalen:

Zu jedem n gibt es $(n-1)$ l Werte und daher $(2l+1)$ mögliche Werte für m_s . Da der Spin für jeden dieser Zustände noch Up oder Down sein kann, folgt das jede Schale $2n^2$ Elektronen aufnehmen kann.

Eine weitere Quantenzahl ist die des Gesamtdrehimpulses, die als Vektorsumme des Bahndrehimpulses mit dem Spin definiert ist, mit j bezeichnet wird und für die gilt:

$$|\ell - s| \leq j \leq |\ell + s|$$

2.3 Wechselwirkungen von geladenen Teilchen mit Materie

2.3.1 Basisprozesse

-) Stoß mit der Atomhülle
 - Ionisation
 - Anregung
-) Strahlungsbremung im Coulombfeld des Atoms
 - Bremsstrahlung

2.3.1.1 Stöße mit der Atomhülle

Bei Wechselwirkung von freien Elektronen mit gebundenen Hüllenelektronen (bis auf relativistische Massenunterschiede gleich schwer) kann etwa die Hälfte der Energie des freien Elektrons durch den Stoß auf das gebundene Elektron übertragen werden. Ist die Teilchenenergie kleiner als die Ionisations- bzw. Anregungsenergie wird das Elektron elastisch gestreut, wobei es zu einer Richtungsänderung (Impuls) kommt, die kinetische Energie des freien Elektrons jedoch gleich bleibt.

Wenn die Energie größer als die Ionisations- bzw. Anregungsenergie ist, wird ein gebundenes Elektron aus der Hülle entfernt (Ionisation), bzw. auf eine höhere Schale gehoben (Anregung).

2.3.1.2 Strahlungsbremung im Coulombfeld des Atoms

Bei Ablenkung eines elektrisch geladenen Teilchens im Feld eines Atomkerns verliert es kinetische Energie, die als elektromagnetische Strahlung (Bremsstrahlung) emittiert wird. Bei jedem Stoß kommt es zu einer Richtungsänderung und das Teilchen verliert einen Teil seiner kinetischen Energie.

2.4 Entstehung der Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung entsteht durch starke Beschleunigung elektrisch geladener Teilchen („weiße“ Strahlung, auch Bremsstrahlung genannt), oder durch Übergänge in den Elektronenhüllen von Atomen (charakteristische Strahlung).

2.4.1 Kontinuierliche Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung)

Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik führen Änderungen in der Bewegung eines geladenen Teilchens zur Emission von elektromagnetischen Wellen.

Da für freie Elektronen keine Einschränkung auf quantisierte Zustände besteht, können durch Stoßprozesse Röntgenphotonen beliebiger Energie abgestrahlt werden.

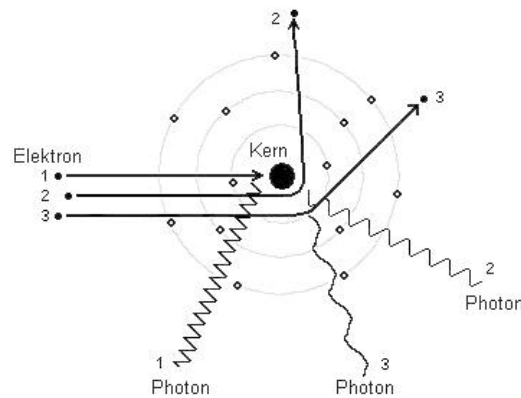


Abb. 2.3 Entstehung der Bremsstrahlung

Die Energie des entstehenden Photons ist von der Energie des Elektrons und (wie in Abb. 2.3 angedeutet) von der Entfernung zwischen Elektronenbahn und Kern abhängig. Da die Beschleunigung von der vom Coulombfeld des Kernes ausgeübten Kraft abhängt und dieses eine $1/r^2$ - Abhängigkeit besitzt folgt:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ [F/m] ... Dielektrizitätskonstante für Vakuum
 $Q_1 = e$... Ladung Elektron; $Q_2 = Z \cdot e$... Ladung Kern
 r ... Abstand zwischen den Ladungen

Bezeichnet man mit E_A die kinetische Energie des Elektrons vor dem Stoß und mit E_E die Energie nach dem Stoß, so erhält man für die Energie des Photons (in Abb. 2.3 - Fall 2 bzw. Fall 3):

$$h\nu = E_A - E_E$$

Wenn das Elektron in einem einzigen Stoß seine gesamte kinetische Energie verliert, (in Abb. 2.3 - Fall 1) erhält man die maximal mögliche Photonenenergie:

$$E_{\max}^{\text{Photon}} = h\nu_{\max} = E_A = e \cdot U$$

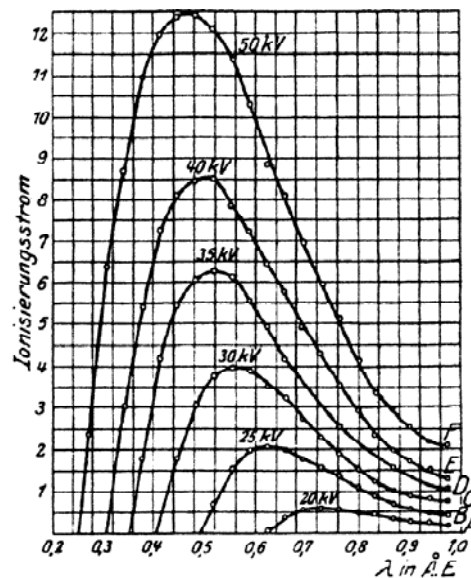
$e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ [C] ... Elementarladung
 U ... Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre

Untersuchungen des Bremsstrahlungsspektrums von Röntgenröhren zeigten, dass es ein von der Beschleunigungsspannung abhängiges Maximum in der Intensität gibt, welches sich mit steigender Spannung zu kleineren Wellenlängen verschiebt.

Die Wellenlänge bei der der Ionisierungsstrom seinen Maximalwert erreicht ist, entsprechend der jeweiligen Beschleunigungsspannung, gegeben durch:

$$\lambda_{\max} = \frac{3}{2} \lambda_0 \quad \text{mit} \quad \lambda_0 = \frac{h \cdot c}{e \cdot U}$$

$c = 299792458$ [m/s] ... Lichtgeschwindigkeit
 U [kV] ... Beschleunigungsspannung

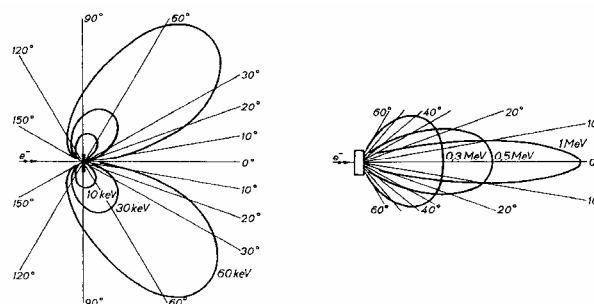
Abb. 2.4 Bremsstrahlungsspektrum³

Für die Gesamtstrahlungsintensität einer Röntgenröhre erhält man die Beziehung:

$$I = k \cdot i \cdot U^2 \cdot Z$$

$k = 1,4 \cdot 10^{-9} [1/V]$ für $U < 60 [kV]$... Beschleunigungsspannung
 i ... Röhrenstrom; Z ... Ordnungszahl des Anodenmaterials

Die Abstrahlung der Photonen erfolgt nicht isotrop, sondern besitzt eine ausgeprägte Winkelabhängigkeit (siehe Abb. 2.5), die für Elektronenenergien unter etwa 100 keV der des Hertz'schen Dipols entspricht. Bei höheren Energien darf die Berechnung nicht mehr klassisch durchgeführt werden, sondern man muss relativistisch rechnen, wodurch man erkennt, dass die Emission bevorzugt in Vorwärtsrichtung erfolgt. Mehrfachwechselwirkungen in massiven Targets führen ebenfalls dazu, dass die Abstrahlungscharakteristik „isotroper“ wird.

Abb. 2.5 Abstrahlungscharakteristik von Bremsstrahlungsphotonen⁴

³ Siegbahn, M.: Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2.Aufl.; Berlin: Springer 1931

⁴ Krieger, H.: Strahlenphysik, Dosimetrie und Strahlenschutz, 4.Aufl.; Stuttgart: Teubner 1998

2.4.2 Charakteristische Röntgenstrahlung

Die Entstehung der Spektrallinien ist anhand des Bohr'schen Atommodells am Einfachsten zu erklären. Man stellt sich vor, dass die Elektronen auf stationären Bahnen ohne Energieabgabe kreisen. Ein Übergang von Elektronen zwischen zwei Schalen kann nur gleichzeitig mit der Absorption oder Emission eines Photons erfolgen. Die Energie dieses Photons ist für jedes chemische Element und jeden erlaubten Übergang unterschiedlich, hat jedoch eine genau definierte Energie und wird deshalb auch als charakteristisch bezeichnet.

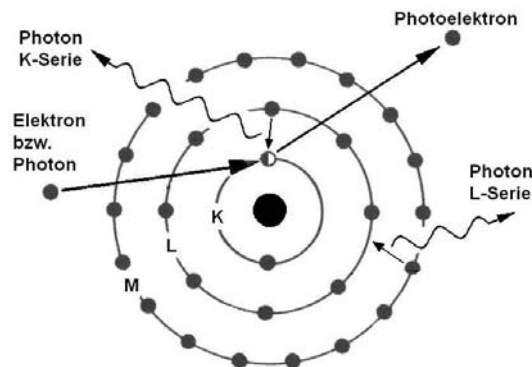


Abb. 2.6 Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung

Charakteristische Röntgenstrahlung entsteht, wenn ausreichend energiereiche Photonen oder Elektronen in Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen von Atomen treten. Durch inelastische Streuung werden dabei Elektronen aus den inneren Schalen entfernt, wodurch das Atom ionisiert wird und sich dann in einem angeregten Zustand befindet. Nach einer Relaxationszeit von 10^{-14} s bis 10^{-12} s wird das entstandene Loch durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt und die Differenz der Bindungsenergie wird dabei als Röntgenphoton ausgestrahlt.

Der Zusammenhang zwischen der Energie des Photons und der Ordnungszahl Z des emittierenden Atoms wird durch das Moseley'sche Gesetz beschrieben:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = R_{\infty} \cdot (Z - K)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

R_{∞} ... Rydberg-Konstante

K ... Abschirmkonstante

n_1 (n_2) ... innere (äußere) Schale

Durch K wird die Abschirmung der Kernladung durch Elektronen, die innerhalb der am Übergang beteiligten Bahnen liegen, berücksichtigt. Es ergibt sich daraus ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Z^2 und E für die Linien einer Serie.

Röntgenstrahlung ist elektrische Dipolstrahlung, woraus folgt, dass nicht alle vorstellbaren Übergänge auch aus quantenmechanischer Sicht erlaubt sind. Es gelten folgende Auswahlregeln:

$$\Delta n \neq 0; \quad \Delta \ell \in (-1, 1); \quad \Delta m \text{ und } \Delta j \in (-1, 0, 1)$$

Die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der verschiedenen erlaubten Übergänge sind nicht gleich und können mit der Goldenen Regel von Fermi berechnet werden:

$$P_{AE} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{(E_E)} \left| \langle \Phi_E | W_{EA} | \Phi_A \rangle \right|^2$$

$\Phi_E, \Phi_A \dots$ Eigenzustände
 $\rho_{(E)} \dots$ Dichte der Endzustände
 $W_{EA} \dots$ Störoperator

Alle Übergänge die auf einer Schale enden werden zu Serien zusammengefasst, die als K-, L-, M-, ... Serien bezeichnet werden. In Abb. 2.7 sind diese und die erlaubten Übergänge in einem Termschema dargestellt.

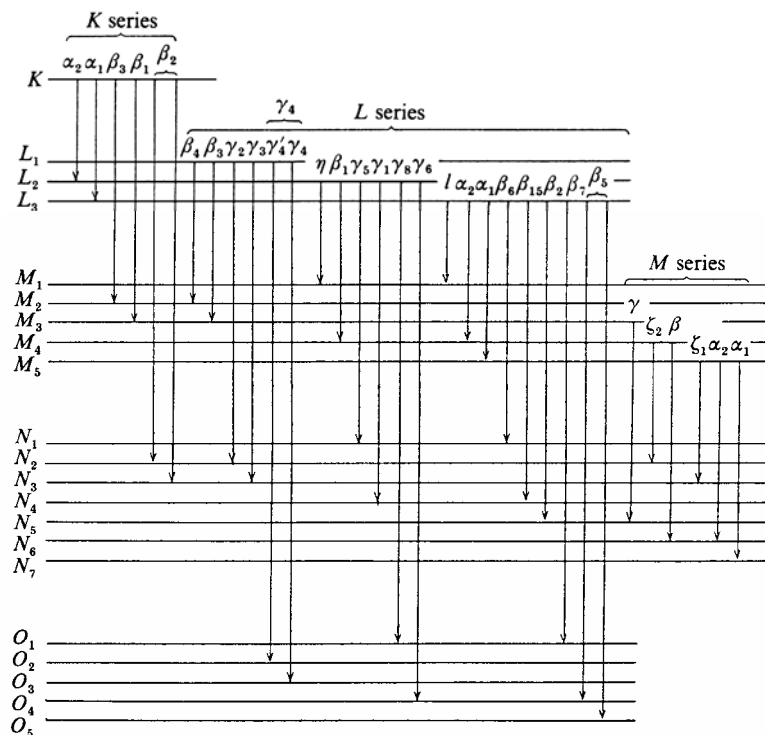


Abb. 2.7 Termschema für Übergänge und Serien ⁵

Die Spektrallinien sind hier nach Siegbahn-Notation mit $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$, usw. bezeichnet, die anhand der relativen Intensitäten der Spektrallinien aufgestellt wurde. Diese Nomenklatur wurde 1991 durch die von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) vorgeschlagene abgelöst, bei der die Bezeichnung entsprechend folgender Regel zu erfolgen hat:

$$X_i^E - Y_j^A$$

$X_i \dots$ Ort des Loches (z.B. L_3)
 $Y_j \dots$ Ausgangspunkt des Elektrons (z.B. M_1)

Der Vorteil der IUPAC-Nomenklatur ist, dass sie die unmittelbare Information über den Ursprung der Linie enthält.

⁵ Dyson, N. A.: X-Rays in Atomic and Nuclear Physics, 2.Aufl.; Cambridge: University Press 1990

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	K-L ₃	$L\alpha_1$	L ₃ -M ₅	$L\gamma_1$	L ₂ -N ₄	$M\alpha_1$	M ₅ -N ₇
$K\alpha_2$	K-L ₂	$L\alpha_2$	L ₃ -M ₄	$L\gamma_2$	L ₁ -N ₂	$M\alpha_2$	M ₅ -N ₆
$K\beta_1$	K-M ₃	$L\beta_1$	L ₂ -M ₄	$L\gamma_3$	L ₁ -N ₃	$M\beta$	M ₄ -N ₆
$K^I\beta_2$	K-N ₃	$L\beta_2$	L ₃ -N ₅	$L\gamma_4$	L ₁ -O ₃	$M\gamma$	M ₃ -N ₅
$K^{II}\beta_2$	K-N ₂	$L\beta_3$	L ₁ -M ₃	$L\gamma_4'$	L ₁ -O ₂	$M\zeta$	M _{4,5} -N _{2,3}
$K\beta_3$	K-M ₂	$L\beta_4$	L ₁ -M ₂	$L\gamma_5$	L ₂ -N ₁		
$K^I\beta_4$	K-M ₅	$L\beta_5$	L ₃ -O _{4,5}	$L\gamma_6$	L ₂ -O ₄		
$K^{II}\beta_4$	K-N ₄	$L\beta_6$	L ₃ -N ₁	$L\gamma_8$	L ₂ -O ₁		
$K\beta_{4x}$	K-N ₄	$L\beta_7$	L ₃ -O ₁	$L\gamma_8'$	L ₂ -N ₆₍₇₎		
$K^I\beta_5$	K-M ₅	$L\beta_7'$	L ₃ -N _{6,7}	$L\eta$	L ₂ -M ₁		
$K^{II}\beta_5$	K-M ₄	$L\beta_9$	L ₁ -M ₅	$L\iota$	L ₃ -M ₁		
		$L\beta_{10}$	L ₁ -M ₄	$L\varsigma$	L ₃ -M ₃		
		$L\beta_{15}$	L ₃ -N ₄	$L\tau$	L ₃ -M ₂		
		$L\beta_{17}$	L ₂ -M ₃	$L\upsilon$	L ₃ -N _{6,7}		
				$L\nu$	L ₂ -N ₆₍₇₎		

Tab. 2.1 Gegenüberstellung Siegbahn- und IUPAC-Nomenklatur⁶

2.4.2 Charakteristische Röntgenstrahlung

Ein Konkurrenzprozess zur Röntgenstrahlung ist die Emission von Elektronen mit charakteristischer Energie. Dabei wird die bei einem Übergang freiwerdende Energie nicht als Photon emittiert, sondern auf ein anderes Elektron der Hülle übertragen, welches dadurch genügend Energie erhält um den Atomverband zu verlassen. Dieser Effekt wurde 1926 von *Pierre Auger* entdeckt und die dabei emittierten Elektronen werden Augerelektronen genannt.

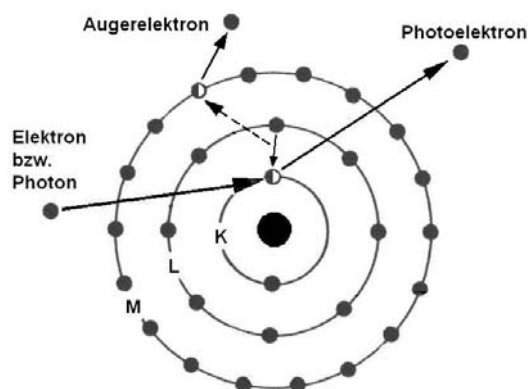


Abb. 2.8 Entstehung von Augerelektronen

⁶ IUPAC.org: <http://www.iupac.org/reports/V/spectro/partVIII.pdf>

Da der Übergang strahlungslos erfolgt, müssen keine Auswahlregeln berücksichtigt werden. Diese Elektronen haben charakteristische Energien, die wiederum von den beteiligten Schalen und vom Element abhängen.

Dieser Umstand wird in der Auger-Elektronen-Spektroskopie ausgenutzt, wobei die Reichweite der Elektronen, deren Energie im Bereich von ca. 50eV bis 3keV liegen, relativ gering ist und die Methode daher sehr oberflächenspezifisch. Aufgrund der Informationstiefe von nur etwa 10 Atomlagen eignet sich die AES-Methode besonders zur örtlich hochaufgelösten (0,01µm bis 100µm) Detektierung von Verunreinigungen.

Auf die Röntgenfluoreszenzanalyse wirkt sich der Augereffekt negativ aus, da sich dadurch die Anzahl der emittierten charakteristischen Röntgenphotonen vor allem bei Elementen niedriger Ordnungszahl verringert.

In Abb. 2.9 ist der Zusammenhang zwischen Fluoreszenzausbeute ω und Ordnungszahl dargestellt, rechnerisch ergibt sich für die K-Schale näherungsweise folgender Zusammenhang⁷:

$$\omega_K = \frac{Z^4}{1,12 \cdot 10^6 + Z^4}$$

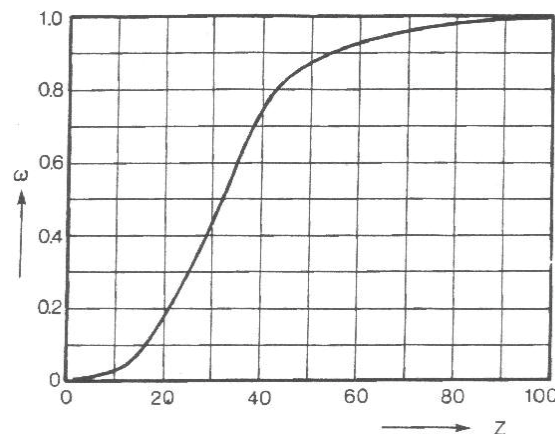


Abb. 2.9 Fluoreszenzausbeute⁸

Die geringere Fluoreszenzausbeute bei leichten Elementen ist mit ein Grund dafür, warum deren Analyse schwierig ist.

⁷ Dyson, N. A.: X-Rays in Atomic and Nuclear Physics, 2.Aufl.; Cambridge: University Press 1990

⁸ Krieger, H.: Strahlenphysik, Dosimetrie und Strahlenschutz, 4.Aufl.; Stuttgart: Teubner 1998

2.5 Wechselwirkungsprozesse von Photonen mit Materie

2.5.1 Basisprozesse

-) Absorption
-) Elastische Streuung
 - Kohärente Streuung
 - Inkohärente Streuung
-) Inelastische Streuung

2.5.1.1 Absorption

Bei der Absorption verschwindet das Photon und seine Energie wird vollständig in eine andere Form, z.B. in kinetische Energie eines Elektrons, umgewandelt.

2.5.1.2 Elastische Streuung

Als elastische Streuung werden jene Wechselwirkungsprozesse zwischen Photonen und Elektronen bezeichnet, bei der die Summe der kinetischen Energien der Teilchen konstant bleibt. Da Photonen keine Ruheenergie haben, ist die Gesamtenergie des Photons gleich dessen kinetischer Energie.

a) Kohärente Streuung

Wenn das Photon die Elektronen zum Schwingen anregt, dann wirken diese als Sender und die emittierte Streustrahlung steht dabei mit der Primärstrahlung in fester Phasenbeziehung (Kohärenz). Nach außen wirkt dies, als ob das Photon aus seiner ursprünglichen Ausbreitungsrichtung ohne Energieverlust abgelenkt wurde.

Werden die Photonen dabei an gebundenen Elektronen gestreut, spricht man von Rayleigh-Streuung, ist ein freies Elektron beteiligt, spricht man von Thompson-Streuung.

b) Inkohärente Streuung

Hierbei wird ein Teil der Photonenenergie in einem elastischen „Stoß“ auf das Elektron übertragen, das Photon ändert seine Richtung und seine Energie. Die Summe der kinetischen Energien bleibt dabei erhalten.

2.5.1.3 Inelastische Streuung

Bei der inelastischen Streuung wird ein Teil der Photonenenergie in andere Energieformen wie z.B. Wärme, Anregungsenergie oder Bindungsenergie umgewandelt. Das heißt bei inelastischer Streuung bleibt die kinetischen Energie nicht erhalten.

2.5.2 Wechselwirkung mit dem Atomkern

Beim so genannten Kernphotoeffekt regt das Photon den Kern zur Emission von einem oder mehreren Nukleonen an. Hierzu muss die Bindungsenergie überwunden

werden und diese liegt für die meisten Kerne in der Größenordnung von etwa 10 MeV. Da die Energie der hier betrachteten Röntgenstrahlung weit unter der Schwellenenergie liegt, tritt der Kernphotoeffekt nicht auf.

2.5.3 Wechselwirkung mit der Atomhülle

Hierzu gehören der Photoeffekt, die kohärente Streuung und der Comptoneffekt wie in Abb. 2.10 (a, b und c) schematisch dargestellt.

2.5.4 Wechselwirkung mit dem Coulombfeld

Dazu gehören die Paarerzeugung im Kernfeld und die Tripletterzeugung im Feld eines Hüllenelektrons, diese Prozesse sind in Abb. 2.10 d dargestellt.

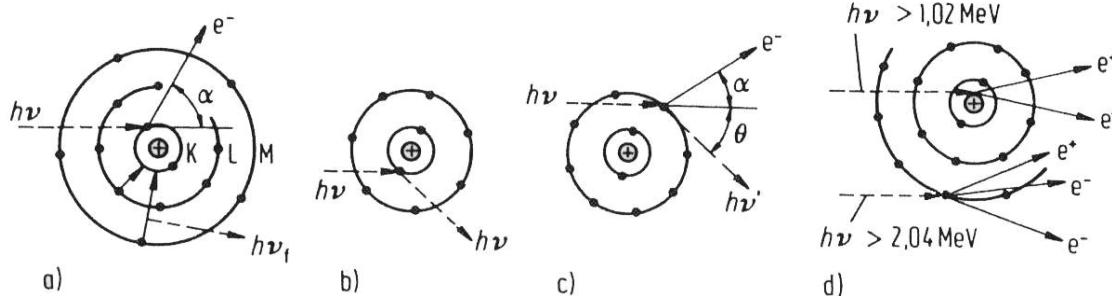


Abb. 2.10 Wechselwirkungsprozesse in der Atomhülle
a) Photoeffekt; b) kohärente Str.; c) Comptoneffekt; d) Paar-(Triplet-)bildung

Die Schellenenergie für die Paarbildung (1,02 MeV) und Triplettbildung (2,04 MeV) liegen wiederum weit über dem betrachteten Energiebereich der Röntgenstrahlung.

2.6 Wechselwirkungen von Röntgenstrahlung mit Materie

Von den oben beschriebenen Wechselwirkungen sind im Energiebereich von ~120 eV bis einigen 100 keV nur der Photoeffekt, die kohärente Photonenstreuung und der Comptoneffekt von Bedeutung.

2.6.1 Photoeffekt

Der Photoeffekt findet an den Elektronen der inneren Schalen statt, wobei die Energie des Photons größer als Bindungsenergie des Elektrons sein muss.

Die Photonen werden dabei vollständig absorbiert und die gesamte Energie wird auf das Elektron übertragen (siehe Abb. 2.10a). Die Differenz aus Photonenenergie, Bindungsenergie und Austrittsarbeit erhält dann das so genannte Photoelektron als kinetische Energie.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - W_A$$

Das dabei entstehende Loch wird durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt und es kommt zur Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung oder Augerelektronen.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein solcher Prozess stattfindet, ist abhängig von der Energie der Strahlung und wird durch den Photoabsorptionskoeffizienten τ beschrieben. Dieser setzt sich additiv aus den Ionisationswirkungsquerschnitten aller Schalen zusammen.

$$\tau = \tau_K + (\tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3}) + (\tau_{M_1} + \dots + \tau_{M_5}) + \dots$$

Mit zunehmender Energie nimmt der Photoabsorptionswirkungsquerschnitt ab, in dem für Röntgenstrahlung interessanten Energiebereich ist er jedoch der dominierende Faktor. In Abb. 2.11 sieht man dass es bei bestimmten Energiewerten zu sprunghaften Änderungen des Absorptionskoeffizienten kommt. Diese für jedes Element bei charakteristischen Energien auftretenden Sprünge werden Absorptionskanten genannt.

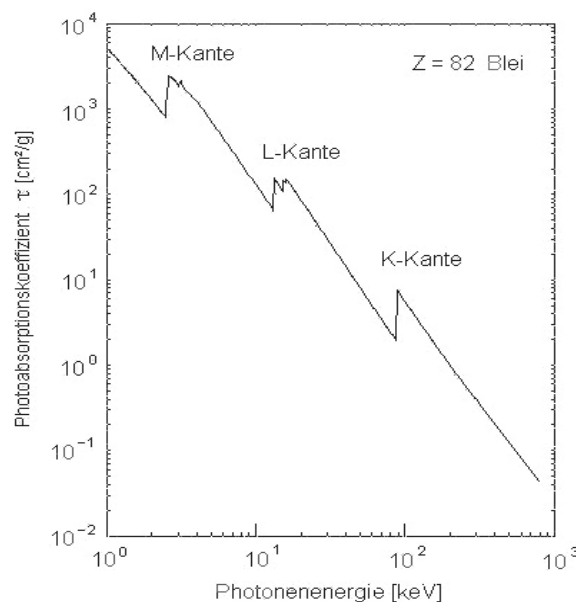


Abb. 2.11 Absorptionsspektrum für Blei ⁹

Abb. 2.12 zeigt die relative Richtungsverteilung $\varphi_\Omega/\varphi_{\Omega \max}$ der Photoelektronen in Abhängigkeit vom Winkel θ zwischen der Richtung der Photonen und der Photoelektronen abhängig von der Photonenenergie E

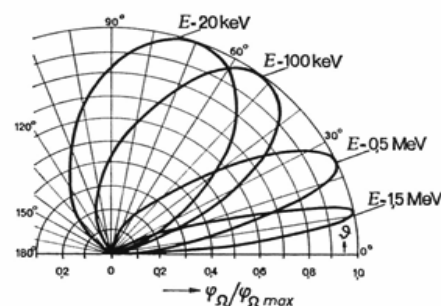


Abb. 2.12 Richtungsverteilung Photoelektronen ¹⁰

⁹ AXIL: AXIL Utilities Plot bearbeitet am 22.5.2007 von Günter Buzanich

2.6.2 Elastische Streuung

Wenn man das Photon als unpolarisierte elektromagnetische Welle beschreibt, wird unmittelbar klar, dass dieses elektromagnetische Feld die Elektronen zum Schwingen, mit einer Frequenz die gleich der der einfallenden Strahlung ist, anregt. Die emittierte Streustrahlung muss dann natürlich auch dieselbe Frequenz haben, weshalb diese Wechselwirkung auch als elastische (kohärente) Streuung bezeichnet wird (siehe Abb. 2.10b).

Die theoretische Berechnung führt ausgehend vom Betrag der elektrischen Feldstärke

$$E_{(r,\theta)} = r_e \cdot E_0 \cdot \frac{\cos \theta}{r} \quad \text{mit} \quad r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}$$

r_e ... Elektronenradius
 θ ... Streuwinkel

auf die Beziehung

$$I_{(r,\theta)} = r_e^2 \cdot \frac{I_0}{r^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

mit $\frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$... Polarisationsfaktor

für die Intensität der gestreuten Strahlung, abhängig von der Entfernung r , vom Streuwinkel θ und der Intensität der Primärstrahlung I_0 .

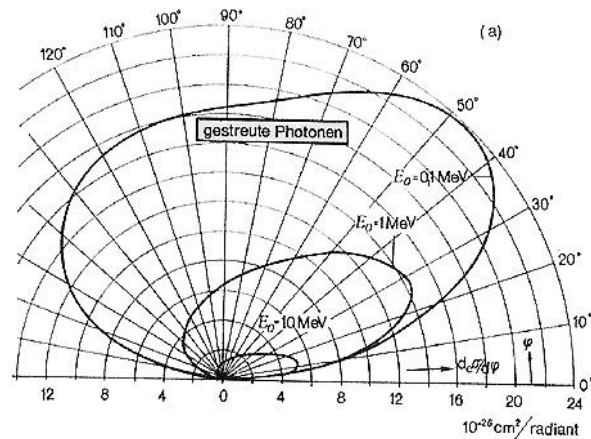
Für den differentiellen elastischen Wirkungsquerschnitt erhält man aus dem Quotienten der Intensitäten den folgenden Ausdruck:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \cdot f_{(\theta)}^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

Der Faktor $f_{(\theta)}$ wird als Atomstrefaktor bezeichnet und gibt das Verhältnis der Streuamplituden eines Atoms mit Z gebundenen Elektronen und eines einzelnen freien Elektrons an.

Abb. 2.13 zeigt die Richtungsverteilung der gestreuten Photonen in Abhängigkeit vom Winkel φ zwischen den primären und den gestreuten Photonen.

¹⁰ **Evans, R.D.:** X-Ray Interactions, Radiation Dosimetry Vol. 1; New York: Academic Press 1968

Abb. 2.13 Richtungsverteilung der gestreuten Photonen ¹¹

2.6.3 Inelastische Streuung - Comptonstreuung

Zur Erklärung des Comptoneffekt ist es günstig sich das Photon als Teilchen vorzustellen. Tritt das einfallende Photon mit einem schwach gebundenen Elektron der äußeren Schale in Wechselwirkung, überträgt es auf dieses einen Teil seines Impulses und seiner Energie. Das Elektron, Compton-Elektron genannt, ist dadurch imstande den Atomverband zu verlassen und das Photon wird aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt (siehe Abb. 2.10c). Das Photon ändert dabei seinen Impuls und seine Energie und mittels Impuls- und Energieerhaltung erhält man für die Energie des gestreuten Photons

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos\theta)}$$

Θ ... Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Photon

mit $\lambda = \frac{c}{\nu}$ und der Comptonwellenlänge $\lambda_c = \frac{h}{m_e c} = 2,43 \text{ pm}$

folgt

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \lambda_c (1 - \cos\theta)$$

Das bedeutet, dass die Wellenlängen- bzw. Energieverschiebung nicht von der Primärstrahlungsenergie, sondern nur vom Streuwinkel θ abhängig ist, d.h. bei einem Streuwinkel $\theta=0^\circ$ bleibt die Energie gleich, bei $\theta=180^\circ$ ist der Energieverlust maximal.

Der differentielle Compton-Streuwirkungsquerschnitt für unpolarisierte Strahlung ist durch die Klein-Nishina-Formel gegeben.

$$\frac{d\sigma_{C(\theta)}}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} \cdot \left[\frac{1}{[1 + \alpha(1 - \cos\theta)]^2} \cdot \left(1 + \cos^2\theta + \frac{\alpha^2(1 - \cos\theta)^2}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \right) \right]$$

¹¹ **Evans, R.D.:** X-Ray Interactions, Radiation Dosimetry Vol. 1; New York: Academic Press 1968

$$\text{mit } \alpha = \frac{h\nu}{m_e c^2}$$

Durch Integration über den Raumwinkel erhält man den atomaren Compton-Streuwirkungsquerschnitt

$$\sigma_C = 2\pi r_e^2 \left[\frac{1+\alpha}{\alpha^3} \cdot \left[\frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \ln(1+2\alpha) \right] + \frac{\ln(1+2\alpha)}{2\alpha} - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right]$$

Bei geringen Photonenenergien ($\alpha \ll 1$) nimmt der Compton-Streuwirkungsquerschnitt ab und die Klein-Nishina-Formel geht in die klassische Thomsonformel über.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} \cdot (1 + \cos^2 \theta)$$

Abb. 2.14 zeigt die Richtungsabhängigkeit des inelastischen differentiellen Streuwirkungsquerschnittes in Abhängigkeit der Energie der primären Strahlung (α).

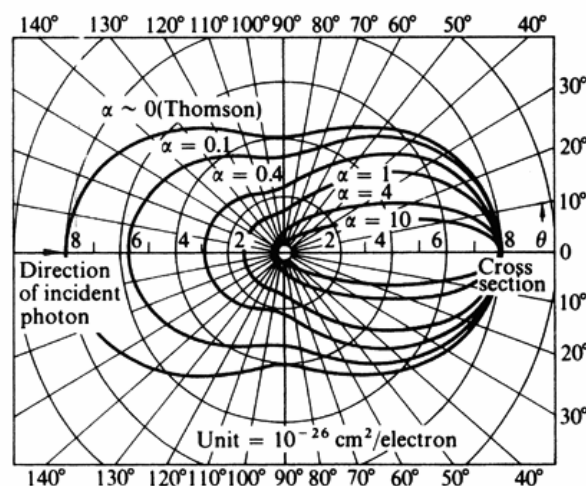


Abb. 2.14 Richtungsverteilung des Compton-Streuwirkungsquerschnittes ¹²

2.6.4 Schwächungsgesetz

Beim Durchgang elektromagnetischer Strahlung durch Materie wird die Intensität des primären Strahlenbündels durch diverse Wechselwirkungen geschwächt.

Ausgehend von der idealisierten Annahme eines schmalen, monochromatischen und parallelen Strahlenbündels, beschreibt das Schwächungsgesetz die Intensitätsreduktion bei Durchstrahlung eines absorbierenden Materials.

In differentieller Schreibweise lautet es:

$$dI = -\sigma_{\text{tot}} \cdot n \cdot I \cdot dx$$

¹² Dyson, N. A.: X-Rays in Atomic and Nuclear Physics, 2.Aufl.; Cambridge: University Press 1990

Die Abnahme der Intensität ist abhängig von der Schichtdicke dx , der Anzahl der Atome je Volumeneinheit n und dem atomaren Wirkungsquerschnitt σ_{tot} .

Definiert man den linearen Schwächungskoeffizienten μ [cm^{-1}]

$$\mu = \sigma_{\text{tot}} \cdot n = \sigma_{\text{tot}} \cdot \rho \cdot \frac{N_A}{A}$$

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$... Avogadro-Konstante
 ρ ... Dichte, A ... Atomgewicht

folgt mit der Primärintensität I_0

$$I_{(x)} = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

oder mit dem Massenschwächungskoeffizient μ/ρ [cm^2/g]

$$I_{(x)} = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\rho} \frac{m}{F}}$$

In Abb. 2.15 sind die Massenschwächungskoeffizienten der verschiedenen Wechselwirkungsprozesse über der Energie aufgetragen.

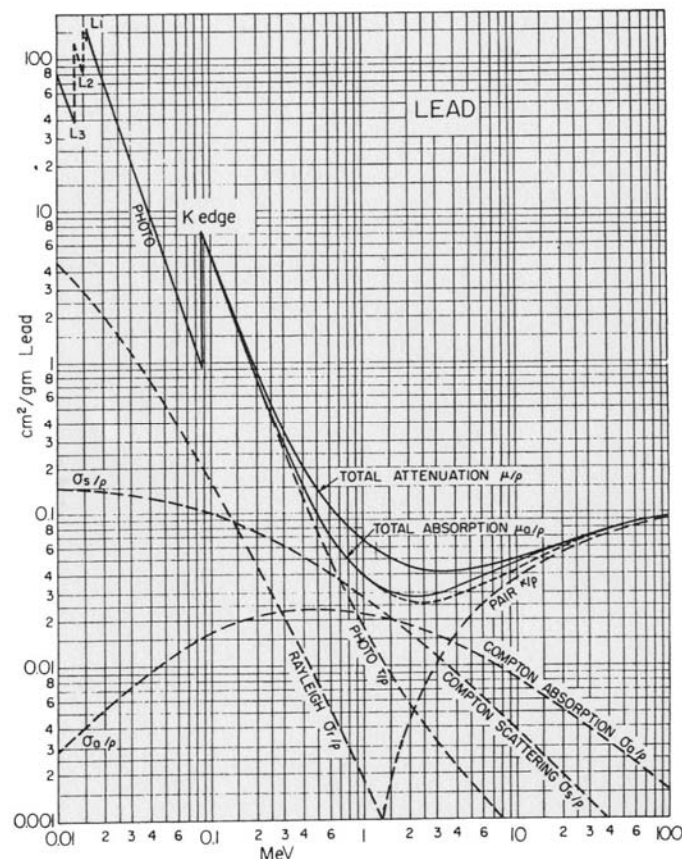


Abb. 2.15 Massenschwächungskoeffizienten für Blei ¹³

¹³ Evans, R.D.: X-Ray Interactions, Radiation Dosimetry Vol. 1; New York: Academic Press 1968

Im Bereich der Röntgenstrahlung sind nur die Wirkungsquerschnitte der Photoabsorption τ , der Rayleigh-Streuung σ_R und der Comptonstreuung σ_C von Bedeutung, weshalb man den Massenschwächungskoeffizienten folgendermaßen definiert:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma_R}{\rho} + \frac{\sigma_C}{\rho}$$

2.7 Optische Theorie der Röntgenstrahlung

Die Fokussierung durch die Polykapillare beruht auf dem Prinzip der Totalreflektion von Röntgenstrahlung, weshalb hier kurz die optische Theorie dafür behandelt wird.

Nach der Maxwell-Theorie kann die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem homogenen Medium durch die Gleichungen (cgs-Einheiten)

$$\Delta \vec{E}_{(\vec{r},t)} = \frac{\mu \varepsilon}{c_0^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}_{(\vec{r},t)} \quad \text{und} \quad \Delta \vec{H}_{(\vec{r},t)} = \frac{\mu \varepsilon}{c_0^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{H}_{(\vec{r},t)}$$

beschrieben werden. Für Röntgenstrahlung kann die Permeabilitätszahl $\mu = 1$ gesetzt werden, daher gilt $\vec{B} = \vec{H}$.

Unter der Annahme ebener monochromatischer Wellen und unter Berücksichtigung der Materialgleichungen folgt aus den Maxwellgleichungen die Beziehung

$$k^2 = \vec{k} \cdot \vec{k} = \frac{\omega^2}{c_0^2} \cdot \varepsilon$$

k ...Wellenzahl; ω ...Kreisfrequenz

welche Dispersionsrelation genannt wird. Definiert man den Brechungsindex

$$n_{(\omega)} = \sqrt{\varepsilon_{(\omega)}} \quad \text{ergibt sich} \quad k = \frac{\omega}{c_0} n_{(\omega)}$$

wobei $\vec{k}$ i. a. ein komplexer Vektor ist, wodurch auch die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{(\omega)}$ und der Brechungsindex $n_{(\omega)}$ komplex sind, d.h. es kommt zu Energieverlusten der elektromagnetischen Felder.

Die Lorentz-Theorie besagt, dass die Atomelektronen eines Dielektrikums von elektromagnetischen Feldern zu Schwingungen angeregt werden, wobei die Resonanzfrequenz ω_0 dieser Oszillatoren durch die Bindungsenergie gegeben ist.

Ist die Frequenz der Strahlung ω kleiner als ω_0 , dann ist die Amplitude der Schwingung groß und in Phase mit dem elektromagnetischen Feld, wenn ω jedoch größer als ω_0 ist, dann ist die Amplitude kleiner und nicht mehr in Phase. In diesem Fall spricht man von anormaler Dispersion, welche für Röntgenstrahlung bei den meisten Medien auftritt.

Es ergibt sich für die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{(\omega)}$ folgende Beziehung:

$$\epsilon_{(\omega)} = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m_e} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}$$

N ...Zahl der schwingenden Elektronen; Γ ...Dämpfungskonstante

Diese führt zu einem komplexen Brechungsindex, der in der Röntgenphysik folgendermaßen definiert wird:

$$n_{(\omega)} = 1 - \delta_{(\omega)} - i\beta_{(\omega)}$$

bzw. als Funktion des Atomstreu factors $f = f_1 + i f_2$:

$$n = 1 - N_A \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{\rho}{A} (f_1 + i f_2)$$

N_A ...Avogadrozahl; ρ ...Dichte; A ...Atomgewicht

Die Werte von f können aus diversen Tabellen als Funktion der Photonenenergie E entnommen werden und es ergibt sich für das Dekrement δ

$$\delta = N_A \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \frac{\rho}{A} f_1 \quad \text{oder} \quad \delta = 4,15 \cdot 10^{-4} \frac{\rho}{A \cdot E^2} \cdot f_1(E)$$

Der Wert für das Dekrement δ ist klein, jedoch immer größer als null, woraus folgt dass der Brechungsindex immer kleiner als 1 ist und das Medium somit optisch dünner als Luft bzw. Vakuum.

Analog ergibt sich für β , welches die Absorption der Strahlung im Medium widerspiegelt:

$$\beta = N_A \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \frac{\rho}{A} f_2 \quad \text{oder} \quad \beta = 4,15 \cdot 10^{-4} \frac{\rho}{A \cdot E^2} \cdot f_2(E)$$

2.7.1 Brechung und Reflektion an der Grenzfläche zweier Dielektrika

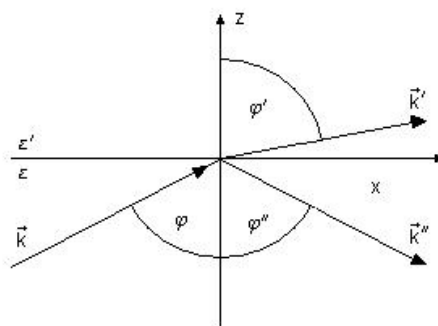


Abb. 2.16 Geometrieüberlegungen für Brechung und Reflexion

Die Ableitung der Gesetze für Brechung und Reflektion von Röntgenstrahlung wird analog zur Lichtoptik jedoch mit komplexem Brechungsindex durchgeführt. Ausgehend von folgendem Ansatz für ebene Wellen

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} + \vec{E}_0^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega t} \quad \text{mit} \quad \vec{E}_0 \cdot \vec{k} = 0$$

analog für $\vec{k}'$ und $\vec{k}''$

und den Randbedingungen, dass die Normalkomponenten von $\vec{D}$ und $\vec{B}$, sowie die Tangentialkomponenten von $\vec{E}$ und $\vec{B}$ an der Stelle $z=0$ für alle Zeiten t und alle Vektoren $\vec{r}$ stetig sind, folgt:

$$\omega = \omega' = \omega'' \quad \text{und} \quad \vec{k} \times \vec{e}_z = \vec{k}' \times \vec{e}_z = \vec{k}'' \times \vec{e}_z$$

woraus direkt das Brechungsgesetz von Snellius

$$n \cdot \sin \varphi = n' \cdot \sin \varphi' \quad \text{oder} \quad \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi'} = \frac{n'_{(\omega)}}{n_{(\omega)}} = \frac{k'}{k} = \frac{\sqrt{\epsilon'_{(\omega)}}}{\sqrt{\epsilon_{(\omega)}}}$$

abgeleitet werden kann.

Stellt man eine beliebige elektromagnetische Welle als Linearkombination von zwei linear polarisierten Wellen dar, bei denen das elektrische Feld parallel bzw. normal zur Einfallsebene schwingt, vereinfachen sich die Randbedingungen und für die Amplitudenverhältnisse erhält man die Fresnelschen Formeln für Parallel- (E_p) und Normalkomponenten (E_s).

$$\frac{E'_p}{E_p} = \frac{2 \sin \varphi' \cos \varphi}{\sin(\varphi + \varphi') + \cos(\varphi - \varphi')} \quad \text{und} \quad \frac{E'_s}{E_s} = \frac{2 \sin \varphi' \cos \varphi}{\sin(\varphi' + \varphi)} \quad \dots \text{ gebrochener Strahl}$$

$$\frac{E''_p}{E_p} = \frac{\tan(\varphi - \varphi')}{\tan(\varphi + \varphi')} \quad \text{und} \quad \frac{E''_s}{E_s} = \frac{\sin(\varphi' - \varphi)}{\sin(\varphi' + \varphi)} \quad \dots \text{ reflektierter Strahl}$$

Damit kann man schließlich den Reflektions- (R) und Transmissionskoeffizient (T) berechnen, wobei aus der Energieerhaltung folgt das $R+T=1$ gelten muss.

$$R = \frac{|E''_p|^2 + |E''_s|^2}{|E_p|^2 + |E_s|^2} = 1 - T$$

In der Röntgenphysik wird üblicherweise der Einfallswinkel $\theta = 90^\circ - \varphi$ von der Oberfläche aus gemessen und als Glanzwinkel bezeichnet.

Für sehr kleine Glanzwinkel können die Näherungen $\sin \theta \approx \theta$ und $\cos \theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$ verwendet werden und man erhält

$$\frac{E_p''}{E_p} = \frac{E_s''}{E_s} = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}}$$

Mit der Substitution $\sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta} = p + iq$ erhält man für den Reflektionskoeffizient

$$R = \frac{(\theta - p)^2 + q^2}{(\theta + p)^2 + q^2}$$

Totalreflektion tritt beim Übergang vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium auf, wenn der Einfallswinkel der Strahlung größer als der Grenzwinkel ist, d.h. der Reflektionskoeffizient $R=1$.

Für Röntgenstrahlung ist das optisch dichtere Medium Vakuum oder Luft, es kann daher beim Übergang von Vakuum oder Luft in Materie Totalreflektion auftreten. Entsprechend der Konvention in der Röntgenphysik, den Einfallswinkel zwischen Strahl und Oberfläche zu messen, gilt für den Grenzwinkel:

$$\theta_g [\text{mrad}] = \sqrt{2\delta} = \frac{2,28}{E_{[\text{keV}]}} \sqrt{\frac{Z \cdot \rho}{A}}$$

Ein weiterer wichtiger Begriff ist der der Eindringtiefe. Damit wird jene Distanz bezeichnet, bei der die Intensität der Strahlung auf den $1/e$ -fachen Wert abgefallen ist. Die Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in das reflektierende Medium ist gegeben durch:

$$z_e = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{(\theta^2 - \theta_g^2)^2 + 4\beta^2} - (\theta^2 - \theta_g^2)^2}}$$

und wenn der Einfallswinkel gleich dem Grenzwinkel ist:

$$z_e = \frac{\lambda}{4\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{\beta}}$$

3 RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE

3.1 Einleitung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse, im Folgenden kurz RFA oder XRF (abgeleitet aus der englischen Bezeichnung „X-Ray Fluorescence Analysis“) bezeichnet, ist ein spektroskopisches Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementen einer unbekannten Probe.

Durch Bestrahlung einer Probe mit ionisierender Strahlung (z.B. aus radioaktiven Quellen, Röntgenröhren, Synchrotron) werden die in der Probe vorhandenen Atome angeregt (s. Kap. 2.6) und emittieren als Folge des Photoeffekts die so genannte charakteristische Strahlung.

Bei der RFA werden zwei unterschiedliche Verfahren verwendet:

-) wellenlängendispersives Verfahren:
Basierend auf dem Bragg'schen Gesetz

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

n ... Ordnung des Bragg-Reflexes
d ... Netzebenenabstand des Kristalls

wird mittels eines Analysatorkristalls durch Änderung des Einfallswinkels θ die Wellenlänge λ der von der Probe emittierten Fluoreszenzstrahlung ermittelt und anschließend dem entsprechenden Element zugeordnet. Der Vorteil gegenüber der energiedispersiven Methode ist das viel bessere Auflösungsvermögen von ca. 1/10 der Linienbreite im Energiebereich von 5-10keV.

Da bei dieser Arbeit ein energiedispersives Verfahren angewendet wurde, wird hier nicht näher auf dieses Verfahren eingegangen.

-) energiedispersives Verfahren
Hierbei wird die Fluoreszenzstrahlung in einem Detektor in ein der Energie der Fluoreszenzstrahlung proportionales Signal umgewandelt, welches dann elektronisch verstärkt und durch einen Vielkanalanalysator in Form eines Spektrums dargestellt wird. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem wellenlängendispersiven ist, dass die Messung der verschiedenen Elemente der Probe simultan erfolgt.

Der wesentliche Vorteil der Röntgenfluoreszenzanalyse im Vergleich zu anderen Verfahren liegt darin, dass sie eine zerstörungsfreie Analyse der chemischen Elemente von Bor (Z=5) bis Blei (Z=92) ermöglicht.

Ein weiterer Vorteil ist, dass die Proben in jedem beliebigen Aggregatzustand, d.h. fest (Festkörper, Pulver), flüssig oder gasförmig, vorliegen können.

Die Nachteile sind die geringe Informationstiefe und das, im klassischen Fall, keine Aussage über die chemische Bindung der Elemente gemacht werden kann.

3.1.1 Qualitative Analyse

Den Grundstein zur RFA legte *H.G.J. Moseley* 1914, als er erkannte, dass es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Energie (Wellenlänge) der Strahlung und der Ordnungszahl des emittierenden Elementes gibt, der durch

$$E = K \cdot (Z - \sigma)^2$$

K ... Konstante, abhängig von der betrachteten Linie

σ ... Abschirmkonstante, abhängig von Ordnungszahl und betrachteter Linie

gegeben ist. Aufgrund dieser einfachen Gesetzmäßigkeit ist es möglich, eine qualitative Analyse einer unbekannten Probe durchzuführen.

3.1.2 Quantitative Analyse

Da die Intensität der Fluoreszenzstrahlung von der Konzentration des Elementes in der Probe abhängt, kann mittels RFA auch eine quantitative Analyse durchgeführt werden.

Die Intensität der charakteristischen Strahlung eines Elementes i aus einer Probe, die aus mehr als einem Element besteht, hängt nicht nur von der Konzentration von Element i ab, sondern setzt sich aus mehreren Faktoren zusammen.

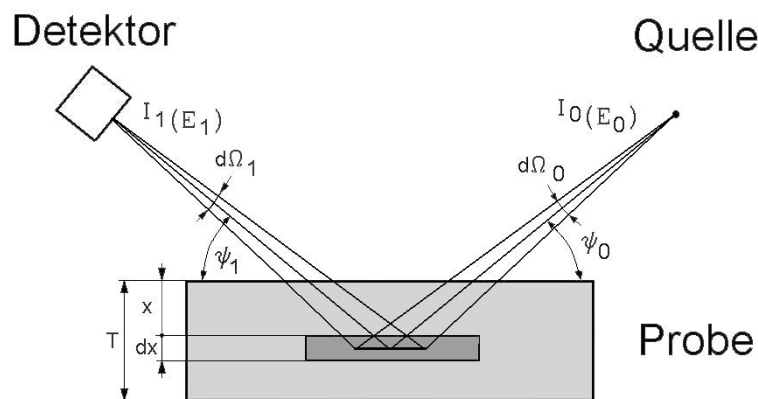


Abb. 3.1 Geometrie zur Berechnung der Intensität

-) Intensität der von der Quelle in den Raumwinkel $d\Omega_0$ emittierten Photonen (Primärintensität)

$$I_{0(E_0)} \cdot d\Omega_0$$

-) Davon sind zur Anregung von Element i nur Photonen zu berücksichtigen, deren Energie über der Absorptionskantenenergie E_{abs} von Element i liegen

$$\int_{E_{abs}}^{E_{max}} dE I_{0(E)} \cdot d\Omega_0$$

E_{max} ... Maximale Photonenenergie der Quelle

-) Schwächung der Primärintensität auf dem Weg durch die Probe von der Oberfläche bis zur Tiefe x

$$\exp\left(-\frac{\mu_{(E)}}{\rho} \frac{\rho \cdot x}{\sin \psi_0}\right)$$

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_j c_j \frac{\mu_j}{\rho} \quad \dots \text{Massenschwächungskoeffizient}$$

-) Anteil der in der Schicht dx durch Photoabsorption wechselwirkende Photonen

$$\frac{\tau}{\rho} \cdot \frac{\rho \cdot dx}{\sin \psi_0}$$

-) Wahrscheinlichkeit für Photoabsorption an Element i für eine bestimmte Schale j

$$c_i \frac{(\tau/\rho)_i}{\tau/\rho} \cdot \frac{(\tau/\rho)_{i,j}}{(\tau/\rho)_i} \quad \text{oder} \quad c_i \frac{(\tau/\rho)_i}{\tau/\rho} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{i,j}}\right)$$

c_i ... Konzentration des Elements i in der Probe
 $\tau_i (\tau_{i,j})$... Photoabsorptionkoeffizient Element i (Schale j von Element i)
 $S_{i,j}$... Absorptionskantensprung

-) Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten Linie, d.h. für den Übergang von Schale k auf Schale j

$$p_{i,j,k}$$

-) Fluoreszenzausbeute

$$\omega_{i,j}$$

-) Anteil Fluoreszenzstrahlung (Emission isotrop in 4π), die vom Detektor erfasst wird

$$\frac{d\Omega_1}{4\pi}$$

-) Schwächung der Fluoreszenzintensität auf dem Weg durch die Probe aus der Tiefe x bis zur Oberfläche

$$\exp\left(-\frac{\mu_{(E_{i,j,k})}}{\rho} \frac{\rho \cdot x}{\sin \psi_1}\right)$$

-) Detektorefficiency

$$\varepsilon_{E_{i,j,k}}$$

-) Absorption zwischen Probenoberfläche und Detektor

$$f_{E_{i,j,k}}$$

-) Faktor für Sekundäranregung aufgrund von Fluoreszenzstrahlung anderer Elemente, deren Energie größer als die Absorptionskantenenergie des Elements i ist

V

Zusammenfassen aller Faktoren ergibt für die Intensität der charakteristischen Linie:

$$I_{E_{i,j,k}} = \frac{d\Omega_0 \cdot d\Omega_1}{4\pi} \cdot \int_{E_{\text{abs}}}^{E_{\text{max}}} dE \int_0^T dx I_{0(E)} \cdot \frac{\rho}{\sin \psi_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{i,j}}\right) \cdot \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i \cdot c_i \cdot p_{i,j,k} \cdot \omega_{i,j} \cdot \varepsilon_{E_{i,j,k}} \cdot f_{E_{i,j,k}} \cdot V \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu_{(E_{i,j,k})}}{\rho \cdot \sin \psi_1} + \frac{\mu_{(E)}}{\rho \cdot \sin \psi_0} \right) \cdot \rho \cdot x \right]$$

Unter der Annahme dass die Probe homogen ist, lässt sich die Integration über dx ausführen und man erhält.

$$I_{E_{i,j,k}} = \frac{d\Omega_0 \cdot d\Omega_1}{4\pi} \cdot \int_{E_{\text{abs}}}^{E_{\text{max}}} dE I_{0(E)} \cdot \frac{\rho}{\sin \psi_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{i,j}}\right) \cdot \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i \cdot c_i \cdot p_{i,j,k} \cdot \omega_{i,j} \cdot \varepsilon_{E_{i,j,k}} \cdot f_{E_{i,j,k}} \cdot V \cdot \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu_{(E_{i,j,k})}}{\rho \cdot \sin \psi_1} + \frac{\mu_{(E)}}{\rho \cdot \sin \psi_0} \right) \cdot \rho \cdot T \right]}{\left(\frac{\mu_{(E_{i,j,k})}}{\rho \cdot \sin \psi_1} + \frac{\mu_{(E)}}{\rho \cdot \sin \psi_0} \right) \cdot \rho}$$

Durch Definition des Absorptionsfaktors

$$A_{(E)} = \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu_{(E_{i,j,k})}}{\rho \cdot \sin \psi_1} + \frac{\mu_{(E)}}{\rho \cdot \sin \psi_0} \right) \cdot \rho \cdot T \right]}{\left(\frac{\mu_{(E_{i,j,k})}}{\rho \cdot \sin \psi_1} + \frac{\mu_{(E)}}{\rho \cdot \sin \psi_0} \right) \cdot \rho \cdot T}$$

und Zusammenfassung der fundamentalen Parameter zum Fluoreszenz Wechselwirkungsquerschnitt

$$\sigma_{i,j,k(E)} = \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i \cdot \omega_{i,j} \cdot p_{i,j,k}$$

kann obige Gleichung auch folgendermaßen

$$I_{E_{i,j,k}} = \frac{d\Omega_0 \cdot d\Omega_1}{4\pi} \cdot \int_{E_{\text{abs}}}^{E_{\text{max}}} dE I_{0(E)} \cdot \frac{\rho}{\sin \psi_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{i,j}}\right) \cdot c_i \cdot \sigma_{i,j,k(E)} \cdot \varepsilon_{E_{i,j,k}} \cdot f_{E_{i,j,k}} \cdot V \cdot T \cdot A_{(E)}$$

geschrieben werden.

Sonderfälle ergeben sich für:

-) Monochromatische Anregung (Integration über dE entfällt):

$$I_{E_{i,j,k}} = \frac{d\Omega_0 \cdot d\Omega_1}{4\pi} \cdot I_{0(E_0)} \cdot \frac{\rho}{\sin \psi_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{i,j}}\right) \cdot c_i \cdot \sigma_{i,j,k(E_0)} \cdot \varepsilon_{E_{i,j,k}} \cdot f_{E_{i,j,k}} \cdot V \cdot T \cdot A_{(E_0)}$$

E_0 ... Energie der monochromatischen Strahlung

-) Unendlich ausgedehnte Probe (Integration dx von $x = 0$ bis $x = \infty$):

$$T \cdot A_{(E)} = \frac{1}{\left(\frac{\mu_{(E_{i,j,k})}}{\rho \cdot \sin \psi_1} + \frac{\mu_{(E)}}{\rho \cdot \sin \psi_0}\right) \cdot \rho} \quad \dots \text{gilt für } T = \infty$$

Als Kriterium für die Näherung „unendliche dicke Probe“ nimmt man $T > T_{1\%}$.

$T_{1\%}$ ist jene Tiefe, aus der die berechnete Intensität der Fluoreszenzstrahlung nur noch 1% des Wertes von der Oberfläche beträgt.

$$T_{1\%} = \frac{-\ln 0,01}{\left(\frac{\mu_{(E_{i,j,k})}}{\rho \cdot \sin \psi_1} + \frac{\mu_{(E)}}{\rho \cdot \sin \psi_0}\right) \cdot \rho}$$

-) Unendlich dünne Proben ($x \rightarrow 0$)

$$A_{(E)} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu_{(E_{i,j,k})}}{\rho \cdot \sin \psi_1} + \frac{\mu_{(E)}}{\rho \cdot \sin \psi_0}\right) \cdot \rho \cdot T\right]}{\left(\frac{\mu_{(E_{i,j,k})}}{\rho \cdot \sin \psi_1} + \frac{\mu_{(E)}}{\rho \cdot \sin \psi_0}\right) \cdot \rho \cdot T} = 1$$

Als Kriterium wird analog zu $T_{1\%}$ ein Wert $T_{99\%}$ ermittelt, und die Probe gilt als „unendlich dünne Probe“ wenn $T < T_{99\%}$.

Bei der Messung von Dünnschichtproben kann sowohl die Absorption als auch die Sekundäranregung vernachlässigt werden, daher ist die Intensität nur von den fundamentalen Parametern und den Messbedingungen abhängig und somit für ein bestimmtes Spektrometer direkt proportional zur Konzentration des Elementes.

$$I_{E_{i,j,k}} = S_i \cdot c_i \cdot m$$

S_i ... Empfindlichkeit (Sensitivity) für das Element i

c_i ... Konzentration Element i

m ... Probenmasse

3.2 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Die wesentlichen Bauteile eines energiedispersiven Meßsystems sind (s. Abb. 3.2):

- Strahlenquelle (radioaktive Quelle, Röntgenröhre, Synchrotron,...)
- Detektor
- Vorverstärker
- Hauptverstärker
- Analog-Digital-Konverter (ADC)
- Vielkanalanalysator (MCA – Multi Channel Analyser)
- Computer

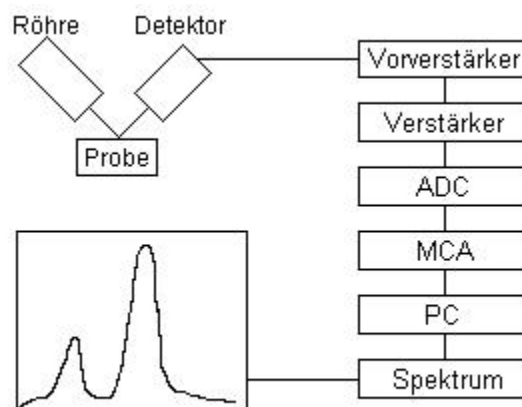


Abb. 3.2 Schematischer Aufbau einer EDXRF-Anlage

3.2.1 Röntgenröhre

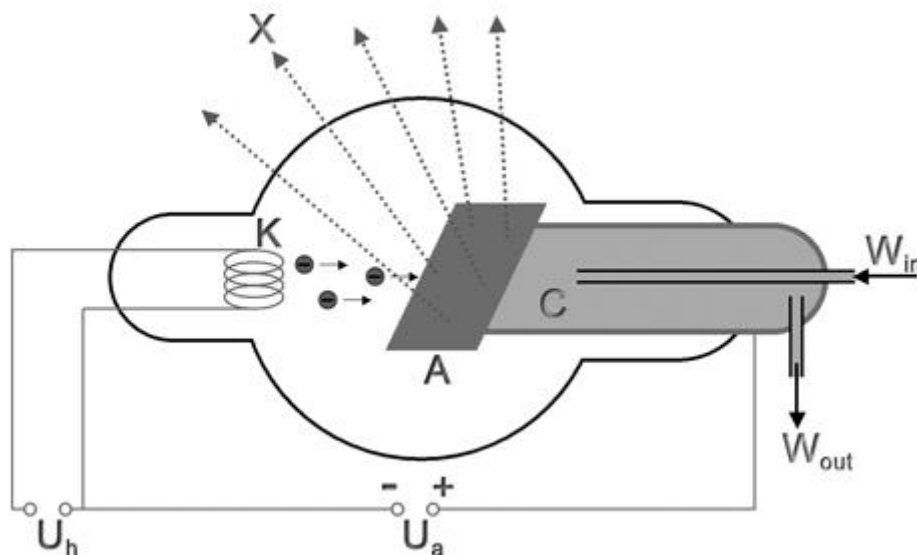


Abb. 3.3 Schematische Darstellung einer Röntgenröhre

Die aus der, mit der Heizspannung (U_h) und dem Heizstrom (I_h) betriebenen, Glühkathode (K) emittierten Elektronen werden durch die anliegende Beschleunigungsspannung (U_a) zur Anode (A) hin beschleunigt, dringen ins

Anodenmaterial ein, werden dort durch diverse Wechselwirkungsprozesse (siehe Kapitel 2) gebremst und erzeugen dabei Röntgenstrahlung (X).

Bei Röhren wie in Abb. 3.3 skizziert, wird der Röhrenstrom durch das von U_a induzierte Feld und ab einem Sättigungswert durch den Heizstrom verändert.

Ein zusätzlicher Wehneltzylinder kann in unmittelbarer Nähe zur Glühkathode angebracht und mit einem negativen elektrischen Potential gegenüber der Kathode versehen werden. Durch Regelung dieser Spannung verändert sich die Anzahl der Elektronen, die das durch das Feld gebildete Potential überwinden können, und somit die Intensität des Elektronenstrahles (Regelung Röhrenstromstärke). Außerdem werden Elektronen, deren Flugrichtung sehr weit von der Strahlachse abweichen, durch das negative Potential der Zylinderwand von dieser abgestoßen und somit zur Strahlachse hin gelenkt (Fokussierung des Elektronenstrahles).

Moderne Röhren bestehen aus einem Glas/Metall- bzw. Keramik/Metall-Zylinder, in dessen evakuiertem Inneren (Druck ca. $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar) sich Anode und Kathode befinden. Als Kathode ist meist eine Wolframwendel in Verwendung, die Anode besteht aus einem gut wärmeleitenden Trägermaterial, das mit dem eigentlichen Anodenmaterial (Reinelement) beschichtet ist. Das Strahlaustrittsfenster ist aus Beryllium damit die Absorption möglichst gering ist, für medizinische Anwendungen oft aus Aluminium, da die „weiche“ Röntgenstrahlung vom Körper gut absorbiert wird und somit nur zur Dosis, nicht aber zur Diagnostik, beiträgt. Die Dicke der Be-Fenster liegt zwischen 100µm und 300µm.

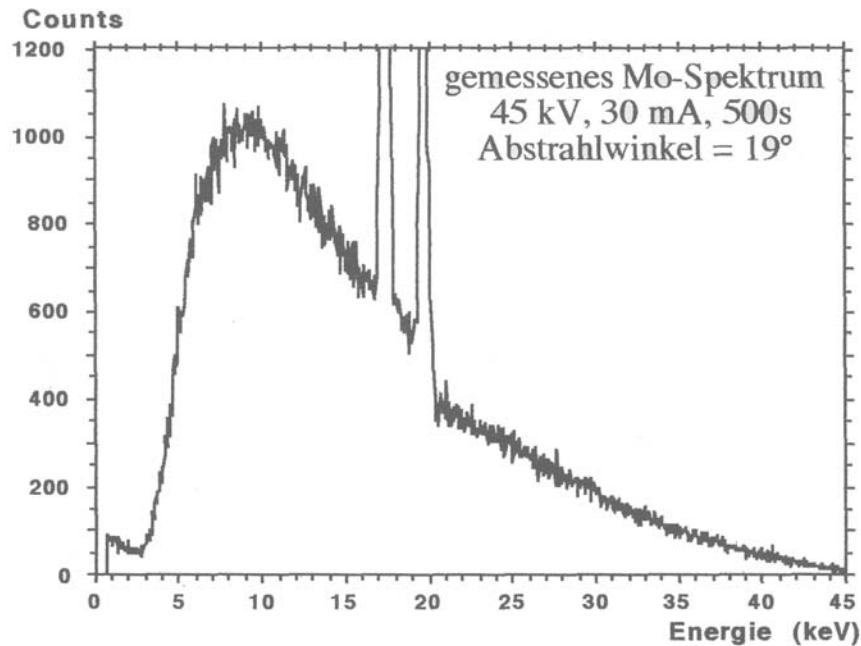
Der Wirkungsgrad einer Röntgenröhre ist sehr klein, man versteht darunter den Quotienten aus Strahlungsleistung der Röntgenstrahlung und Strahlungsleistung des Elektronenstrahles. Er hängt von der Ordnungszahl des Anodenmaterials und von der anliegenden Beschleunigungsspannung ab, ist aber unabhängig vom Röhrenstrom.

$$\eta = c \cdot Z \cdot U_a$$

$$c = 1 \cdot 10^{-9} [V^{-1}] \dots \text{Konstante}$$

Der Wirkungsgrad η beträgt bei den üblichen Betriebsspannungen (bis etwa 60kV) und Anodenmaterialien (z.B. W, Au, Pt...) nur etwa 1%, der Rest der zugeführten Leistung wird in Wärme umgewandelt, welche durch geeignete Maßnahmen abgeführt werden muss. Meist geschieht dies durch eine Wasserkühlung, mittlerweile gibt es jedoch eine neue Generation von Niederleistungsrontgenröhren, für die eine Luftkühlung ausreichend ist.

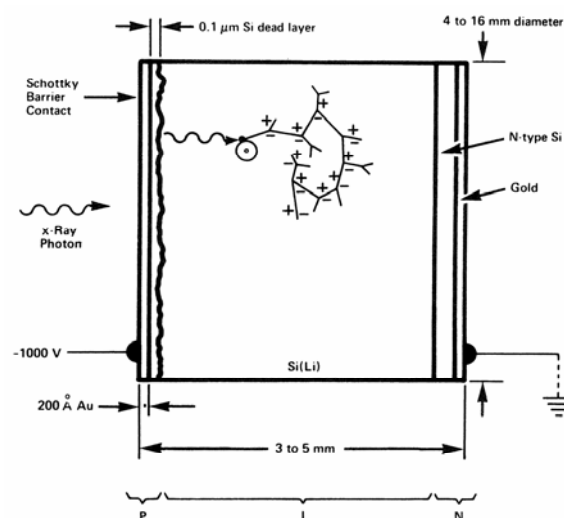
Das Emissionsspektrum einer Röntgenröhre (siehe Abb. 3.4) enthält den Bremsstrahlungsanteil und die charakteristischen Linien des Targetmaterials.

Abb. 3.4 Emissionsspektrum einer Mo-Röhre ¹

3.2.2 Detektor

In der EDRFA werden vorwiegend Halbleiterdetektoren aus Silizium oder hochreinem Germanium verwendet.

Halbleiterdetektoren sind im Prinzip Dioden, die einen p-n-Übergang ausbilden und die Übergangszone (auch Sperrschicht, Verarmungs- oder Depletionszone oder im Fall von Detektoren meist „empfindliches Volumen“ genannt) frei von beweglichen Ladungsträgern ist.

Abb. 3.5 Schema eines Si(Li)-Detektors ²

¹ Görgl, R.: Dissertation TU-Wien 1995

² Jenkins, R.: Quantitative X-Ray Spectrometry, New York: Marcel Dekker 1981

Gelangt ein Photon in dieses empfindliche Volumen, kommt es zu Wechselwirkungen (vorwiegend Photoeffekt) mit den Atomen, wobei Elektronen ins Leitungsband gehoben werden und im Valenzband ein Loch zurückbleibt. Die Zahl der erzeugten Elektronen-Loch-Paare ist proportional zur Energie des Photons und kann folgendermaßen berechnet werden

$$n = \frac{E}{\varepsilon}$$

ε ... Energie zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares

Die Elektronen werden durch das angelegte Feld zur Anode beschleunigt und dort gesammelt. Hinter der 0,02µm dicken Goldschicht, die eine so genannte Schottky-Barriere bildet (Metall-Halbleiter-Übergang), befindet sich eine ca. 0,1µm Totschicht. Photonen, die in dieser Schicht absorbiert werden (betrifft vor allem Photonen niedriger Energie), können nicht detektiert werden, da es zu keiner vollständigen Ladungssammlung kommt. Diese ist auch der Grund dafür das es in den Spektren zum so genannten „low energy tailing“ kommt, d.h. Photonen werden mit niedrigerer Energie gemessen wodurch die Peaks im Spektrum auf der niederenergetischen Seite verbreitert erscheinen. Es gibt auch noch andere Detektorartefakte, die das Aussehen des Spektrums beeinflussen, z.B. Escapelinien, wobei diese hier nur erwähnt, aber nicht näher beschrieben werden.

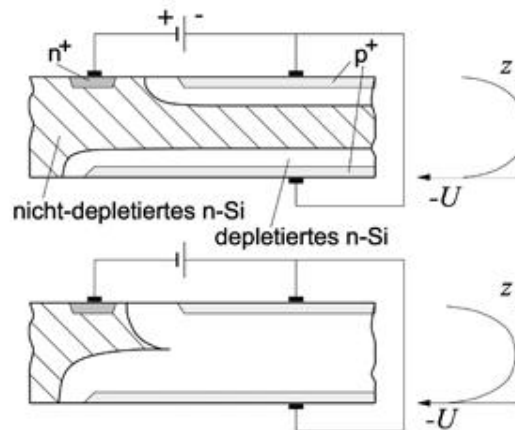
Typische Abmessungen für Detektorkristalle sind Dicken zwischen 3mm und 5mm und Flächen von 10mm² bis 80mm².

Um thermische Anregung und somit Leckstrom weitestgehend zu unterdrücken werden die Kristalle mittels flüssigen Stickstoffs auf ca. 77K gekühlt, zudem verhindert die Kühlung das Diffundieren des Li in Si(Li)-Detektoren.

Das Strahleneintrittsfenster ist üblicherweise aus 5µm bis 50µm dickem Be.

Der in dieser Arbeit verwendete Silizium-Drift-Detektor (im weiteren kurz SDD genannt) beruht auf dem Prinzip der Seitwärtsdepletion.

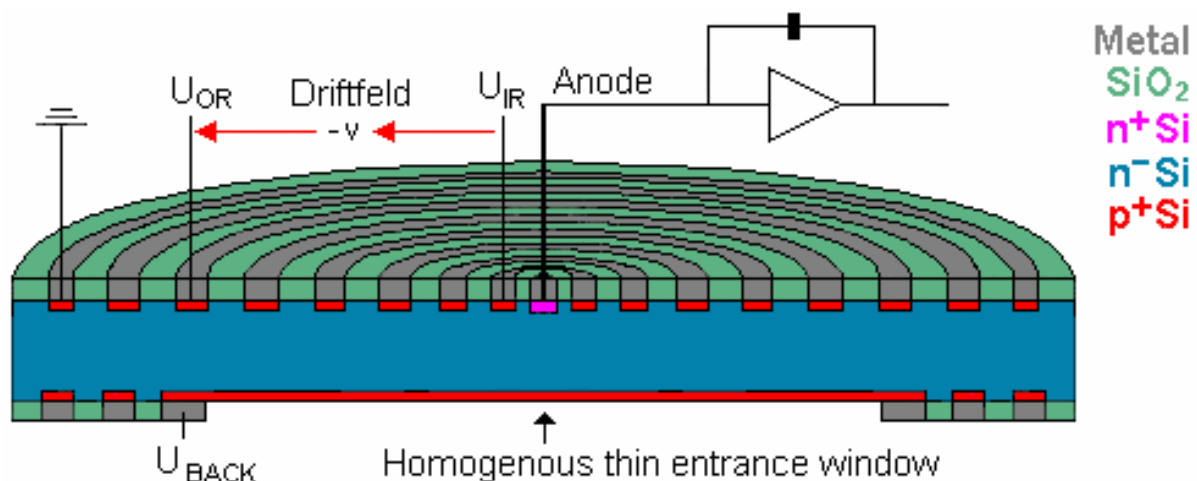
Die Grundidee ist, dass eine große Fläche aus n-Silizium vollständig von einem kleinen n⁺-Kontakt aus verarmt werden kann, wenn man an großen p⁺-Kontakten an Ober- und Unterseite eine negative Spannung anlegt. Ab einer bestimmten Spannung berühren die Verarmungszonen einander und das nichtverarmte Gebiet verschwindet. Dieser Vorgang wird Seitwärtsdepletion genannt, weil die Verarmung gleichzeitig von beiden Seiten aus erfolgt, wodurch die Depletionstiefe nur halb so groß und die dafür benötigte Spannung nur ein Viertel der Spannung für Depletion von einer Seite aus beträgt.

Abb. 3.6 Prinzip der Seitwärtsdepletion ³

Beim SDD wird durch ringförmige Ausbildung des p^+ -Kontaktes an der Oberseite erreicht, dass sich ein zur Oberfläche paralleles elektrisches Feld ausbildet. Das positivste Potential liegt am innersten Ring an, das negativste am äußersten Ring und die dazwischen liegenden Ringe erhalten ihr Potential durch Spannungsteiler. Dadurch driften die Elektronen dem induzierten Feld folgend mit Geschwindigkeiten von 10^3 bis 10^4 m/s in Richtung des innersten Ringes, d.h. in die unmittelbare Nähe der Anode, während die Löcher zu den Ringen oder zum Rückseitenkontakt wandern.

Die Anode ist an die Basis eines in der Mitte applizierten JFET (Junction Field Effekt Transistor), der als erste Verstärkerstufe dient, gekoppelt.

Da die Anodengröße unabhängig von der Oberfläche des sensitiven Volumens ist, wird diese, um eine möglichst geringe Kapazität zu erhalten, sehr klein gehalten, wodurch auch das elektronische Rauschen gering bleibt. Der Leckstrom ist durch die Verwendung von hochreinem Silizium sowie durch die vollständige Depletion ebenfalls gering ($< 2 \text{ nA/cm}^2$), wodurch schon bei Raumtemperatur eine gute Energieauflösung ($< 300 \text{ eV}$) erreicht werden kann. Durch Kühlung des Detektorchips mittels Peltierelementen ($\Delta T \sim 35 \text{ K}$) ist eine Verbesserung der Auflösung auf Linienbreiten unter 170 eV möglich.

Abb. 3.7 Schema Silizium-Drift-Detektor ⁴

³ Fortgeschrittenenpraktikum: www.hll.mpg.de/Hauptnavigation/publications/2002/praktikum.pdf

⁴ KETEK: <http://www.ketek.net>

Der entscheidende Vorteil von SDD gegenüber herkömmlichen Halbleiterdetektoren ist, dass keine aufwendige Kühlung mittels flüssigen Stickstoffes notwendig ist.

Erst durch die Entwicklung der SDD, deren Bauweise sehr kompakt und handlich ist, wurde die Entwicklung von portablen Spektrometern möglich.

3.2.3 Vorverstärker

Der Vorverstärker dient dazu, die von Detektor erzeugten Ladungspulse in Spannungsimpulse umzuwandeln und zu verstärken. Um eine gute Energieauflösung zu erreichen, ist der Vorverstärker im Detektor integriert, wobei die Eingangsstufe (JFET) im gekühlten Bereich (beim SDD auf dem Detektorkristall) angeordnet ist.

3.2.4 Hauptverstärker

Dieser dient der eigentlichen Signalverstärkung, wobei zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses Hoch- und Tiefpassfilter verwendet werden.

3.2.5 Analog-Digital-Konverter (ADC)

Der ADC digitalisiert die Amplitude des vom Verstärker kommenden Signals.

3.2.6 Vielkanalanalysator

Der vom ADC eingespeiste Digitalwert wird im MCA einer Speicherstelle (Kanal) zugeordnet, wobei der Inhalt des entsprechenden Kanals um eins erhöht wird. Die in den Kanälen gespeicherten Zahlenwerte stellen das gemessene Spektrum dar und werden an die Ausgabeeinheit (PC, Plotter,...) weitergegeben.

4 BAUTEILE DES SPEKTROMETERS

4.1 Der OXFORD - 50W XTF5011 Generator¹

Der verwendete Hochspannungsgenerator ist ein speziell von Oxford an die Röhre angepasster Generator mit einer maximalen Ausgangsspannung von 50kV bei einem Strom von 1mA. Die Spannung und der Strom sind über je ein Potentiometer weitgehend unabhängig voneinander einzustellen. Die genauen Spezifikationen können Abb. 4.1 entnommen werden.

Specifications

Input Voltage	24V $\pm$ 10%
Voltage Control	Local: via internal multi-turn potentiometer Remote: via external voltage source 0—10V (Accuracy $\pm$ 1%, Input impedance 10M Ω)
Emission Control	Local: via internal multi-turn potentiometer Remote: via external voltage source 0—10V (Accuracy $\pm$ 1%, Input impedance 10M Ω)
Regulation	Line: $\pm$ 0.01% Load: $\pm$ 0.01%
Ripple	0.2%p-p (<1 kHz)
Stability	0.10%/8Hr for Voltage and Current
Temperature Coef.	0.01%/°C
Operating Temperature	0°C to + 40°C
Monitor Output	Voltage monitor: 0 to 10V Current monitor: 0 to 10V (Accuracy $\pm$ 1%, Output impedance 10M Ω)
I/O Connectors	Three Phoenix screw terminals and one 9-pin mini D-type connector for input, remote control, monitor output, filament and bias output
Interlock	Short to GND through a 12V lamp; HV/ON OPEN: HV/OFF
Protection	Over voltage, over current protection. Arc, short circuit.
Dimensions	240 x 83.5 x 140 mm

Abb. 4.1 Spezifikationen des Oxford 50W-XTF5011

Ein vollständiges Datenblatt ist in Anhang A-1 zu finden.

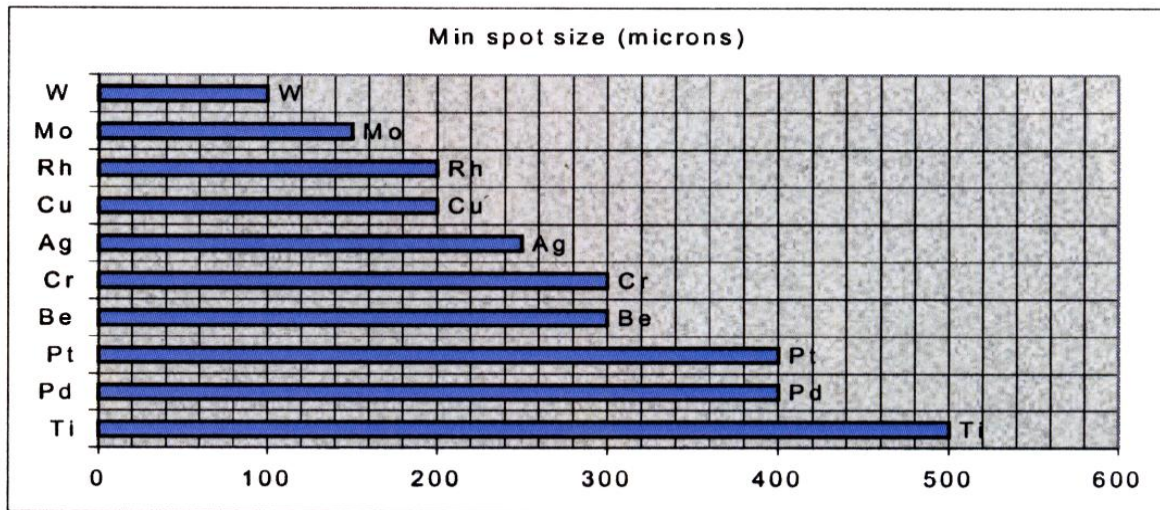
4.2 Die OXFORD - XTF5011 Röntgenröhre¹

Als Strahlenquelle wird eine OXFORD Niederleistungsröhre der Serie 5000 verwendet. Die maximale Beschleunigungsspannung beträgt 50kV bei einem maximalen Röhrenstrom von 1mA. Als Anodenmaterial wurde Palladium (Pd; Z=46) gewählt. Ein Auszug der von Oxford angebotenen Anodenmaterialien mit den zugehörigen Brennfleckgrößen ist in Abb. 4.2 zu sehen. Das Datenblatt und ein Querschnitt der Röhre sind in Anhang A-2 zu finden.

Der für die Anwendung in einem portablen System entscheidende Faktor ist, dass diese Röhre ohne Wasserkühlung betrieben werden kann. Um die Temperatur besser abführen und konstant halten zu können, wurde die Röhre in einen Aluminiumkühlkörper eingebaut der mit einem ø80mm Ventilator gekühlt wird.

¹ Oxford: <http://www.oxfordxtg.com/>

Minimum spot size by target choice (@ 50 W)



4.2 Anodenmaterialien mit Brennfleckgröße²

Ein Nachteil dieser Röhre ist die wesentlich geringere Primärintensität im Vergleich zu einer herkömmlichen Röntgenröhre.

Beispiel: Vergleich einer Standard-Diffraktionsröhre (60kV, 50mA, 3kW, Pd-Anode) und der Oxford XTF5011 (50kV, 1mA, 50W, Pd-Anode)

Die Röntgenstrahlungsintensität ist (siehe Kap. 2.4):

$$I = k \cdot i \cdot U^2 \cdot Z \Rightarrow \begin{matrix} I_{\text{Oxf}} = 0,161 \text{ [W]} \\ I_{\text{Std}} = 11,59 \text{ [W]} \end{matrix} \Rightarrow \frac{I_{\text{Oxf}}}{I_{\text{Std}}} = 0,0014 = 0,14\%$$

Der geometrische Brennfleck auf der Anode beträgt:

$$\begin{aligned} A_{\text{Oxf}} &= 0,4 \times 0,4 = 0,16 \text{ [mm}^2\text{]} \\ A_{\text{Std}} &= 0,4 \times 12 = 4,8 \text{ [mm}^2\text{]} \end{aligned}$$

Das führt zu einer Intensität pro Flächeneinheit von:

$$\begin{aligned} \left[\frac{I}{A} \right]_{\text{Oxf}} &= \frac{0,161}{0,16} = 1,006 \text{ [W/mm}^2\text{]} \\ \left[\frac{I}{A} \right]_{\text{Std}} &= \frac{11,59}{4,8} = 2,415 \text{ [W/mm}^2\text{]} \end{aligned} \Rightarrow \frac{\left[\frac{I}{A} \right]_{\text{Oxf}}}{\left[\frac{I}{A} \right]_{\text{Std}}} = 0,42 = 42\%$$

Für eine W-Anode ergibt sich:

$$A_{\text{Oxf,W}} = 0,01 \text{ [mm}^2\text{]} \Rightarrow \left[\frac{I}{A} \right]_{\text{Oxf,W}} = 16,1 \text{ [W/mm}^2\text{]} \Rightarrow \frac{\left[\frac{I}{A} \right]_{\text{Oxf,W}}}{\left[\frac{I}{A} \right]_{\text{Std}}} = 6,6 = 666\%!!!!$$

² Oxford: <http://www.oxfordxtg.com/>

Wie man sieht, kann der Nachteil der geringeren Gesamtintensität durch die gute Fokussierung teilweise (bzw. mehr als) ausgeglichen werden, insbesondere wenn man fokussierende Optiken verwendet. So erhält man, z.B. bei einer Optik mit einem Eintrittsbrennpunkt von $\sim 100\mu\text{m}$ Durchmesser, von der Oxford-Röhre mit W-Anode eine theoretisch 666% höhere Intensität als von der Standard-Diffraktionsröhre mit derselben Kapillare.

4.3 Die XOS Polykapillaroptik

Eine Polykapillare besteht aus vielen einzelnen Kapillaren mit einem Durchmesser von $5\mu\text{m}$ bis $50\mu\text{m}$, welche mit einem Hüllrohr aus Stahl umgeben sind, Abbildung 4.3 zeigt ein SEM-Bild des Querschnittes einer Polykapillare.

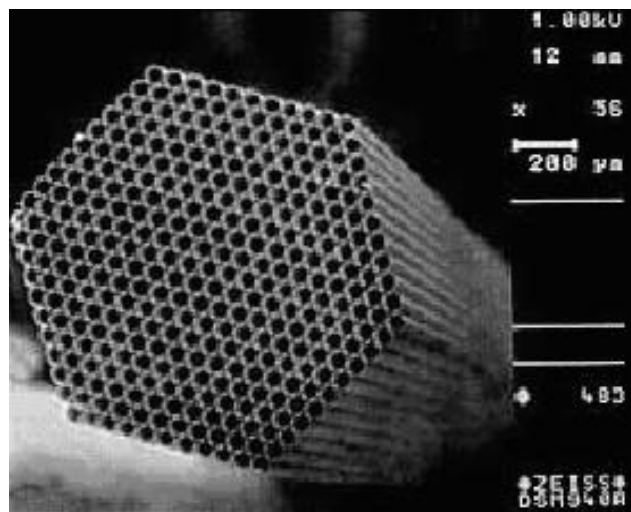


Abb. 4.3 SEM-Bild einer Polykapillare³

Die einzelnen Röhrchen bestehen aus Borsilikatglas, an deren innerer Oberfläche die Röntgenstrahlen totalreflektiert werden (Theorie dazu siehe Kap. 2.7). Durch Krümmung dieser Wellenleiter können die Röntgenstrahlen auf einen Punkt fokussiert werden und die Polykapillare bildet somit eine Linse.



Abb. 4.4 Schematische Darstellung einer fokussierenden Polykapillare

Der maximale Eintrittswinkel in die Kapillare ist durch den energieabhängigen Grenzwinkel der Totalreflektion gegeben. Solange die anhand der Krümmung und des Eintrittswinkels entstehenden Reflektionswinkel kleiner als θ_g sind, wird die Röntgenstrahlung nahezu verlustfrei durch die Kapillaren geleitet. Die Energieabhängigkeit macht sich vor allem dadurch bemerkbar, dass die Polykapillare für Röntgenstrahlen ab einer bestimmten Energie nicht mehr durchlässig ist, man

³ XOS: <http://www.xos.com>

nennt dies auch „energy-cut-off“. Die Grenze wird durch die geometrischen Eigenschaften der Kapillare (Eintrittswinkel und Krümmung) festgelegt und kann, im Rahmen des technisch machbaren, beliebig gewählt werden.

In dieser Arbeit wurde die Polykapillare der Firma X-Ray Optical Systems Inc. (XOS) mit der Seriennummer 791-01 verwendet. Diese Optik besteht aus mehr als 100.000 Einzelkapillaren mit einem Innendurchmesser von etwa 9µm. Die wichtigsten charakteristischen Daten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst und in Abbildung 4.5 dargestellt.

Ein komplettes Datenblatt mit den Intensitätsgewinnen gegenüber Lochblenden ist in Anhang A-3 zu finden. Die endlichen Brennfleckgrößen kommen durch die produktionstechnisch derzeit nicht besser mögliche Ausrichtung der Einzelkapillaren zustande. Der Größenunterschied der Brennflecke bei verschiedenen Röntgenlinien ergibt sich aus der Energieabhängigkeit des Grenzwinkels der Totalreflektion.

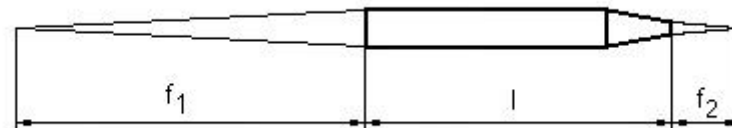


Abb. 4.5 Strahlengang der Polykapillare

Brennweite f_1 Strahleneintrittsseite	77,5 mm
Länge l des Hüllrohres	66,8 mm
Durchmesser d des Hüllrohres	8 mm
Brennweite f_2 Strahlenaustrittsseite	5,7 mm
Gesamtabstand zwischen Quelle und Probe	150 mm

Tab. 4.1 Charakteristische Daten der (791-01) - Polykapillare

4.4 Der KETEK Silizium Drift Detektor ⁴

Das KETEK AXAS (Analog X-Ray Acquisition System) besteht aus einem kompakten Gehäuse, welches die komplette Elektronik für die Spannungsversorgung des SDD Moduls beinhaltet, sowie den Vorverstärker und den Verstärker. Abb. 4.6 zeigt den verwendeten Detektor im geöffneten Zustand und die darin enthaltene Elektronik.

Allgemeine Merkmale des AXAS Detektorsystems sind:

-) Energieauflösung < 139eV @ 5,9keV
-) Vorverstärker mit Zählrate > 10⁶ cps
-) Stromversorgung über Standard-Netzteil (±12V)
-) Spannungswandler für alle notwendigen Betriebsspannungen integriert
-) Kühlung mittels Peltierelement (kein flüssiger Stickstoff notwendig)

⁴ KETEK: <http://www.ketek.net/>

-) Regelkreis zur Temperaturkontrolle
-) Gesamtzählrate $> 10^5$ cps
-) Detektorfinger bis 300mm Länge, vakuumdichte Ausführung möglich
-) Beryllium- oder Polymerfenster
-) Kompatibel zu herkömmlichen ADC/MCA Systemen
-) Kompaktes Al-Gehäuse



Abb. 4.6 KETEK AXAS SDD-Detektor

Der in diesem Aufbau verwendete Detektor hatte zusätzlich folgende Charakteristika:

-) $8\mu\text{m}$ - Dura-Beryllium Fenster
-) 10mm^2 - Fläche des sensitiven Volumens
-) $450\mu\text{m}$ - Dicke des sensitiven Volumens
-) $\varnothing 3,4\text{mm}$ - Zr-Kollimator
-) $< 133\text{eV}$ - FWHM bei einer Photonenenergie von $5,9\text{keV}$ (Mn-K_{α})
-) 100mm - Länge des Detektorfingers, in vakuumdichter Ausführung

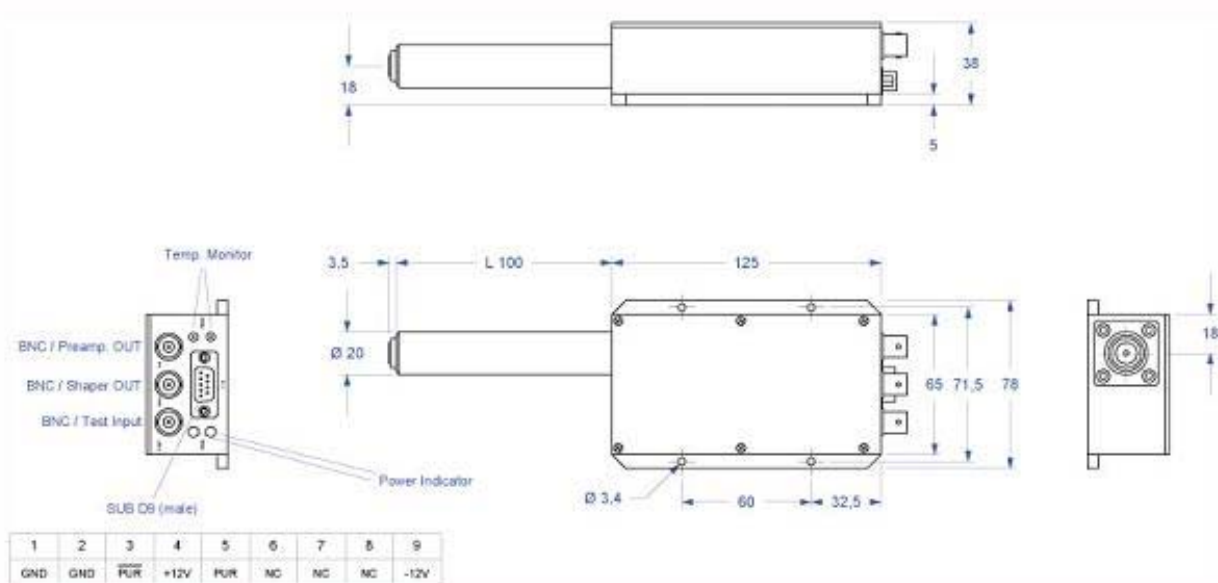


Abb. 4.7 Abmessungen und Anschlüsse des KETEK-Detektors

5 KONSTRUKTION, MONTAGE UND JUSTIERUNG

5.1 Vorgaben und Zielsetzung

Es sollte ein Röntgenfluoreszenzspektrometer gebaut werden, um Elementanalysen an Objekten aus Kunst und Archäologie durchführen zu können.

Diese scheinbar einfache Aufgabenstellung erweist sich deshalb als schwierig, da diese Objekte sehr wertvoll (ein aktueller Fall ist z.B. die „Saliera“ - Salzfass des italienischen Bildhauers und Goldschmieds Benvenuto Cellini), oder zerbrechlich (Gläser, Keramiken,...) sein können. Der Transport in ein Labor könnte deshalb nur unter strengen Sicherheitsmaßnahmen und mit entsprechendem Aufwand erfolgen. Die Gegenstände können aber auch sehr groß und/oder sehr schwer sein (Statuen,...), so dass ein Transport erst gar nicht möglich ist.

Um solche Objekte untersuchen zu können, musste ein kompaktes, robustes und vor allem portables System gebaut werden, mit dem man in der Lage ist, Analysen vor Ort (z.B. Museen, archäologische Ausgrabungsstätten,...) durchzuführen, ohne Einschränkung der Objekte hinsichtlich ihrer Form oder Größe. Im Rahmen eines EUREKA-Projektes wurde von der International Atomic Energy Agency (IAEA) in Zusammenarbeit mit dem Atominstitut der Österreichischen Universitäten, ein Spektrometer (siehe Abb. 5.1) mit den erforderlichen Eigenschaften gebaut und erfolgreich getestet.

Abbildung 5.1 zeigt dieses portable Spektrometer bei der Analyse eines ca. 1m x 1m großen Bildes im Kunsthistorischen Museum in Wien.



Abb. 5.1 Spektrometer Aufbau komplett

Ziel dieser Arbeit war es, das bestehende System zu verbessern, so dass damit auch die leichten Elemente hinunter bis zum Natrium, selbst wenn diese nur in geringen Mengen vorliegen, nachzuweisen sind.

Aufgrund der guten Transmission der, energetisch zur Anregung der leichten Elemente günstig liegenden, Pd-L-Linien (im Bereich 2,8keV) durch das nur 125µm dicke Be-Fenster der Röhre ist ausreichend Primärintensität im Energiebereich der Absorptionskanten zur Anregung dieser so genannten „low Z“ Elemente vorhanden. Die Schwierigkeit dabei ist, dass der niederenergetische Anteil der Primärstrahlung sowie die charakteristische Strahlung der Elemente von den Atomen der Luft stark absorbiert werden.

Eine Möglichkeit die Absorption zu reduzieren ist, die Strahlenwege zwischen Quelle und Probe (Primärstrahlung) sowie zwischen Probe und Detektor (Fluoreszenzstrahlung) zu evakuieren.

Ein weiterer Vorteil den die Messung im Vakuum bietet ist, dass die im Bereich der leichten Elemente störende Fluoreszenzstrahlung des Argons aus der Luft vollständig verschwindet.

Aufgrund der Forderung, dass das Spektrometer die Größe der zu untersuchenden Objekte nicht einschränken darf und leicht und transportabel sein soll, konnte der Idealfall, dass sich der gesamte Strahlenweg incl. Probe im Vakuum befindet, nicht realisiert werden. Der Kompromiss der eingegangen werden musste war, dass die Probe außerhalb der Vakuumkammer belassen wird, jedoch ganz nahe an den evakuierten Strahlenweg herangebracht wird, um den Luftweg und somit die Absorption so gering wie möglich zu halten. Der Abstand zwischen Probenoberfläche und dem KaptonTM – Fenster (7,5µm dünn um die Absorption gering zu halten) der Vakuumkammer ist ca. 1mm, wodurch der Strahlenweg in Luft nur ca. 2mm beträgt.

Die geringere Primärstrahlungsintensität der Low-Power-Röntgenröhre (siehe Kap. 4.2), wurde durch Verwendung einer Polykapillaroptik (siehe Kap. 4.3) teilweise ausgeglichen.

Die Fokussierung durch die Röntgenoptik bietet aber auch die Möglichkeit zur Durchführung von Mikroanalysen, bei denen nur ein kleiner, präzise definierter Bereich auf der Probenoberfläche ausgeleuchtet wird. Dies ist vor allem dann von Vorteil, wenn feine Strukturen (z.B. Verzerrungen) untersucht werden sollen.

Da die Informationstiefe der RFA eher gering ist, wodurch nur oberflächennahe Schichten untersucht werden können, kann man mittels der Mikroanalyse bereits an sehr kleinen, bereits vorhandenen Beschädigungen, Informationen aus tieferen Schichten erhalten (z.B. Grundmaterial von emaillierten Gegenständen).

Um auch größere Flächen ausleuchten zu können, sowie die „Schwächen“ der Polykapillare im hochenergetischen Bereich (Pb-L, Au-L,...) auszugleichen, sollte auch die Möglichkeit einer Anregung mit ein Standard-Kollimator (Messing ø0,9mm entspricht ca. ø1mm auf der Probe) vorgesehen werden.

Der Wechsel zwischen dem Kollimator und der Polykapillare sollte ohne größeren Aufwand erfolgen können, wobei aus vorangegangenen Aufbauten mit Kapillaroptiken bekannt war, dass die Justierung der Polykapillare sehr aufwendig und empfindlich ist.

5.2 Testaufbau Kollimationswechsler

Um zu testen ob ein Wechsel zwischen Kollimator und Polykapillare, mittels einer in einem Schwalbenschwanzprofil geführten Wechsellvorrichtung, ohne Neujustierung der Polykapillare möglich ist, wurde ein einfacher Testaufbau (siehe Abb. 5.2) konstruiert, gefertigt und an die Oxford-Röhre montiert. Die Konstruktionspläne mit den Zeichnungsnummern (GB-OXF-02 bis GB-OXF-07) für den Testaufbau sind im Anhang „PLÄNE Testaufbau“ zu finden.

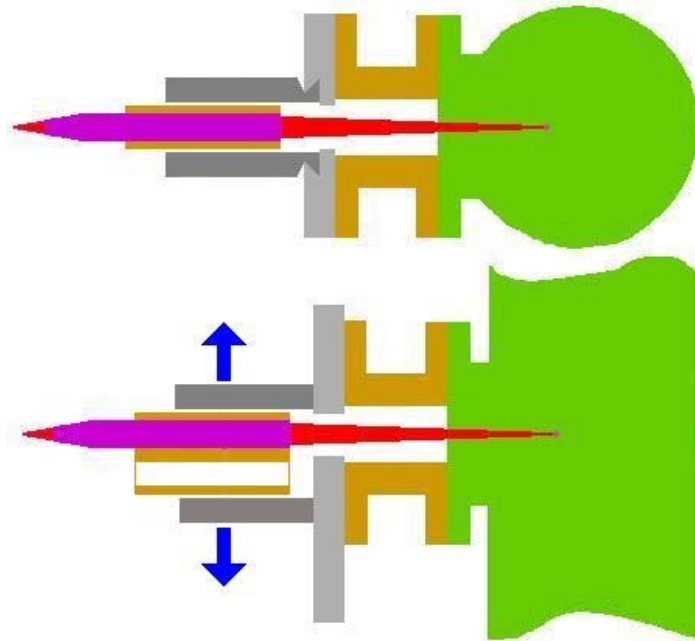


Abb. 5.2 Schematische Darstellung des Testaufbaues

Die genaue Vorgangsweise zur Justierung der Polykapillare wird später anhand der für den Vakuumkammeraufbau noch verfeinerten Methode erläutert.

Zur Messung wurde eine Ionisationskammer vor der Polykapillare positioniert und durch Justierung das Maximum der Primärintensität gesucht.

Nachdem dieses gefunden war, wurde die Position des Wechslers in der Führung durch einen mechanischen Anschlag fixiert.

Durch Verschieben der Aufnahme wurde der Kollimator und anschließend wieder die Polykapillare in den Strahlengang gebracht und die Intensität gemessen. Diese war ohne erneute Justierung der Polykapillare, auch nach wiederholter Durchführung des Wechselvorganges, annähernd identisch mit der anfangs Erreichten, d.h. der Aufbau wies eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf.

Um die Ergebnisse zu verbessern, wurden noch kleine Änderungen an der Aufhängung und der Justiervorrichtung vorgenommen.

Zudem waren noch Änderungen am Wechsler und am Aufnahmestück notwendig, um die Röntgenstrahlung, die außen an der Polykapillare und am Kollimator vorbei zur Probe gelangte, vollständig abzuschirmen.

*Anmerkung: Die auf den folgenden Seiten auftretenden Bezeichnungen der Zeichnungsnummern (PXRF^{***}) beziehen sich auf die Konstruktionszeichnungen, die im Anhang „PLÄNE“ zu finden sind.*

5.3 Design der Vakuumkammer

Aufgrund der in Kapitel 2 erläuterten Streuprozesse ergibt sich für die EDXRF als idealer Winkel zwischen Primärstrahlrichtung und der Detektorachse ein Winkel von 90° , da unter diesem Winkel der in den Spektren auftretende Streustrahlungshintergrund minimal ist.

Weiters muss, aufgrund der hohen Empfindlichkeit bei der Justierung der Kapillare, eine Verformung der Kammer durch den Druckunterschied ($\sim 1\text{bar}$ Atmosphärendruck zu $\sim 1\text{mbar}$ im Inneren der Vakuumkammer) weitgehend vermieden werden. Die in dieser Hinsicht stabilste Form wäre eine Kugel, da eine kugelförmige Ausführung nicht möglich ist, wurde festgelegt, dass die Form der Kammer zylindrisch sein soll.

Erste Skizzen (siehe Abb. 5.3) zeigten, dass der Aufbau in zylindrischer Form aus mehreren Gründen nicht möglich ist.

Zum einen muss die Optik wegen ihrer kurzen Brennweite sehr nahe beim Fenster angebracht werden (gleiches gilt für den Detektor um einen möglichst großen Raumwinkel zu erfassen), wodurch die Wandstärke der Kammer in diesem Bereich sehr klein (siehe Abb.5.3 a) wäre. Um ausreichende Wandstärken zu erhalten, müssten die Polykapillare und der Detektor weiter im Inneren der Kammer montiert werden. Dadurch könnte aber die Probe nicht mehr am Ort des Brennpunktes positioniert werden, wodurch es zu einer erheblichen Vergrößerung des Brennflecks kommen würde und keine Mikroanalysen durchgeführt werden könnten. Außerdem wäre der Fluoreszenzstrahlenweg deutlich länger und der Detektor-Raumwinkel erheblich kleiner, was zu einer wesentlichen Verringerung der Fluoreszenzintensität (r^2 -Abhängigkeit) führen würde (siehe Abb.5.3 b).

Kürzere Strahlenwege bei ausreichender Wandstärke erhält man, wenn man anstatt der üblichen 90° -Geometrie nur eine 45° -Geometrie verwendet (siehe Abb.5.3 c).

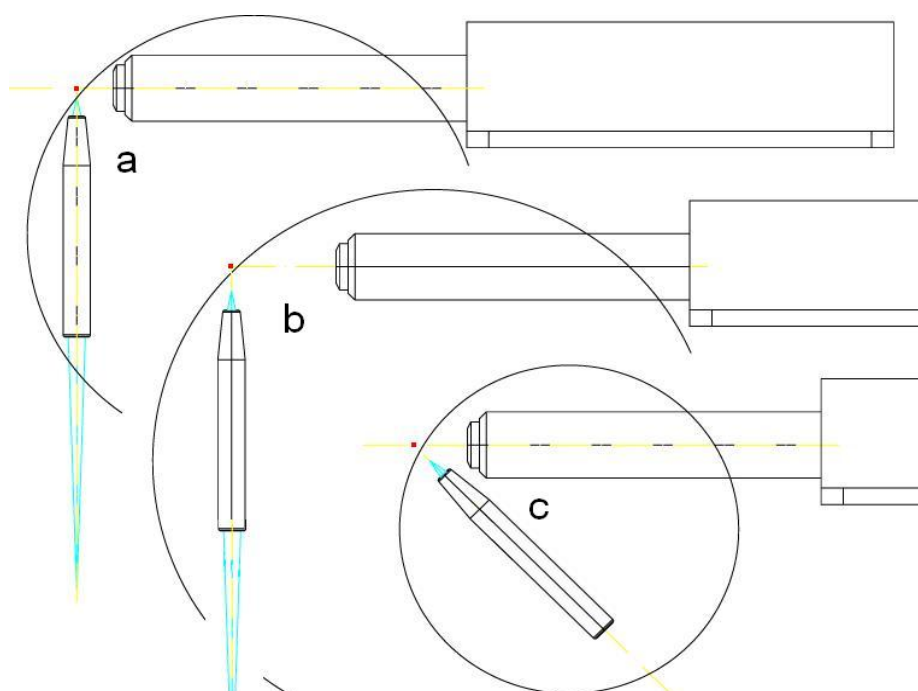


Abb. 5.3 Geometrien mit zylindrischer Vakuumkammer

Ein weiteres Problem ist die Abdichtung der Durchführungen, diese sind (siehe Abbildung 5.3) zu den entsprechenden Achsen geneigt, woraus sich elliptische Dichtflächen mit schräg (scherend) auf die Dichtungen wirkenden Kräften ergeben, was eine Abdichtung sehr schwierig und eine akzeptable Lebensdauer der Dichtungen sehr unwahrscheinlich macht.

Um dieses Problem zu lösen, wurde zunächst der Kreuzungspunkt der Strahlwege auf die Mittelachse des Zylinders gelegt, wodurch beide Achsen senkrecht auf die Zylinderoberfläche stehen. Der Radius der Kammerwand wurde so groß gewählt, dass genügend Platz zum Einbau der Kapillare und des Kollimators ist, aber auch so klein, dass der Detektorfinger möglichst nahe an das Fenster reicht und eine Befestigung der Röntgenröhre in dem durch die Abmessungen der Polykapillare vorgegebenen Abstand möglich ist.

Danach wurde dieser Zylinder derart in zwei Zylindersegmente (*PXRF001* und *PXRF002*) geteilt, dass, wenn diese Teile aneinandergesetzt werden, der Strahlungskreuzungspunkt außerhalb der Kammer liegt (siehe Abb. 5.4).

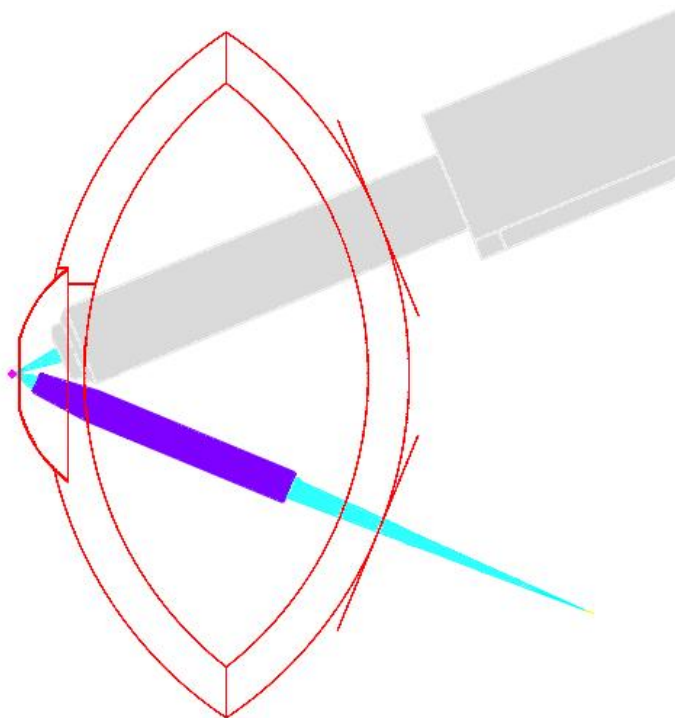


Abb. 5.4 Konstruktion der Kammergeometrie

Der kugelförmige Kammerfortsatz (*PXRF005*) gewährleistet, dass auch an Stellen die in einer leichten Vertiefung liegen eine Messung möglich ist, wobei die Tiefe maximal 10mm bei einem Durchmesser von mind. 30mm betragen darf. Ohne diesen Aufsatz könnten nur Objekte untersucht werden die eine mindestens 120mm lange (entspricht der Höhe der Kammer) ebene bzw. eine nach außen gekrümmte Fläche aufweisen.

5.4 Wechsel zwischen Kollimator und Polykapillare

Um einen Wechsel zwischen den Systemen ohne aufwendige Montagearbeiten zu ermöglichen, muss die Aufnahme (*PXRF008*) so verschoben werden, dass sich sowohl die Optik als auch der Kollimator im Strahlengang befinden können.

Dies wurde erreicht, indem die Aufnahme in einer so genannten Wechsellvorrichtung montiert wurde, welche das Gegenstück zu der in der Kammer eingearbeiteten, sehr präzise gefertigten Schwalbenschwanzführung bildet. Um bestmögliche Spielfreiheit, und somit beste Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wird der Wechsler (*PXRF007*) zusätzlich mit zwei an der Gleitfläche montierten und vorgespannten Blattfedern gegen die Flanken des Schwalbenschwanzes gepresst.

Um den Wechsel auch während des Betriebes im Vakuum durchführen zu können, und eine Durchführung elektrischer Anschlüsse in die Kammer für andere Einbauten ohnehin notwendig ist, wurde eine elektromechanische Lösung gesucht. Diese besteht aus einem direkt mittels der Motorplatte (*PXRF020*) am Wechsler befestigten Getriebemotor der Firma Igarashi Motoren GmbH¹ und einer an die Getriebewelle mittels eines Kupplungsadapters (*PXRF018*) montierten Rutschkupplung, an der auch die Gewindespindel (*PXRF016*) befestigt ist. Die Rutschkupplung ist, um die Axialkräfte aufzunehmen, auf der einen Seite durch die Motorplatte und auf der anderen Seite durch das Gegenlager (*PXRF019*) gestützt. Die Gewindespindel läuft in einer Halterung (*PXRF017*), welche an der Kammerwand fixiert ist.

Die Positionen, an denen sich die Polykapillare und der Kollimator im Strahlengang befinden, sind mit mechanischen Anschlägen (*PXRF014*) fixiert, da diese präziser als elektrische Endschalter sind. Der Wechsel erfolgt, indem der Motor solange in einer Richtung verfahren wird bis der Wechsler gegen den Anschlag gedrückt wird.

Da es bei geschlossener Kammer keine Möglichkeit gibt den Vorgang optisch zu verfolgen, ist das einzige Anzeichen, das der Wechsler seine Position erreicht, dass sich deutlich hörbar ändernde Motorgeräusch. Überhört man dieses (z.B. in lauter Umgebung) und lässt den Motor weiterlaufen bis er stehen bleibt, dann wirken auf den gesamten Aufbau so starke Kräfte, dass es zu Beschädigungen an einem oder mehreren Elementen kommen kann. Um dies zu verhindern, ist zwischen Getriebe und Gewindespindel eine Rutschkupplung eingebaut, deren Drehmoment, das über den Anpressdruck der Kupplungsscheiben eingestellt werden kann, so gewählt ist, dass es zu keiner Überlastung der Bauteile kommt. Datenblätter zu den beschriebenen Bauteilen finden sich in Anhang B-1 und B-2.

5.5 Justierung der Polykapillare

Die Justierung der Polykapillare muss so erfolgen, dass der hintere Brennpunkt (Strahleintrittsseite) exakt im Mittelpunkt des Anodenbrennfleckes positioniert ist, so dass der ca. 0,39mm (FWHM) große Punktfokus der Optik vollständig innerhalb des 0,4x0,4mm großen Anodenbrennfleckes liegt. Jede Abweichung von dieser Position würde eine Reduktion der Primärintensität und dadurch auch des Fluoreszenzsignals nach sich ziehen.

Mit dem System aus Wechsellvorrichtung und Polykapillar/Kollimatorfixiereinheit muss es daher möglich sein, die Kapillare in allen Raumrichtungen zu justieren und zusätzlich um die Y- und Z-Achse zu kippen.

¹ <http://www.igarashi.de/>

Abbildung 5.5 zeigt eine dreidimensionale Darstellung der Wechsellvorrichtung mit montierter Aufnahme für Kapillare und Kollimator. Die Benennung der Achsen, sowie die Positionen der Stellschrauben (A,B,C,F,G) und der federnden Druckstücke (D,E,H), die zur Beschreibung der Justierung verwendet werden, sind ebenfalls in der Skizze dargestellt.

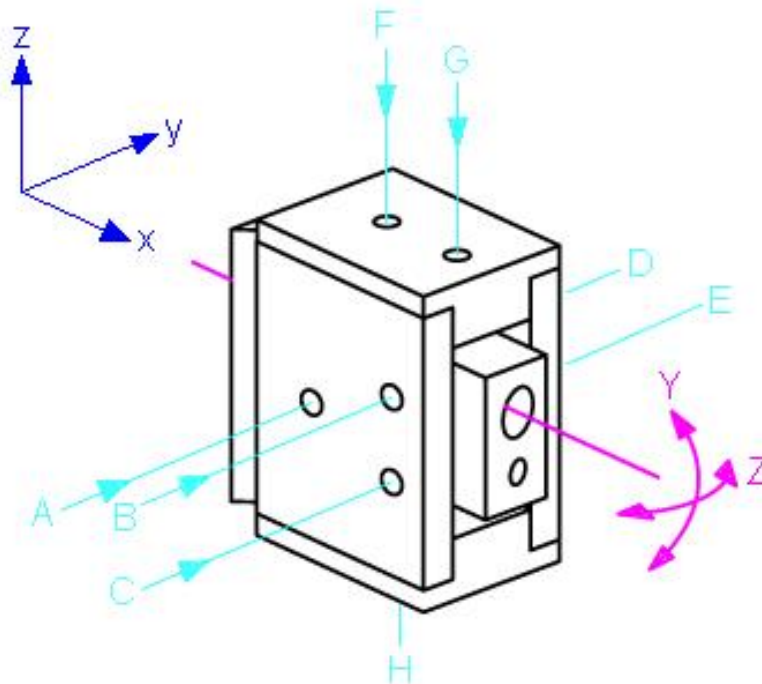


Abb. 5.5 Schema zur Justierung der Polykapillare

Zuerst erfolgt eine grobe Justierung in der z-Achse, um den für den Wechsellvorgang notwendigen mechanischen Anschlag zu fixieren.

Die Justierung in der x-Achse erfolgt durch Verschieben der Polykapillare in der Aufnahme und anschließender Fixierung der Position mittels einer Wurmsschraube.

Bevor mit der Feineinstellung begonnen wird, muss zunächst mittels eines motorbetätigten Wechsels der mechanische Anschlag angefahren werden, um den Wechsler in die später immer wieder erreichte Position zu bringen.

Danach wird zunächst die Position der Kapillare in der z-Achse durch synchrones drehen der Schrauben F und G so verändert, bis ein Maximum der Intensität gefunden wird. Dabei sorgt das Druckstück H durch die im Inneren auf den Bolzen drückende Feder (Aufbau siehe Abb. 5.6) dafür, dass die Aufnahme immer spielfrei gegen die Schrauben gepresst wird.

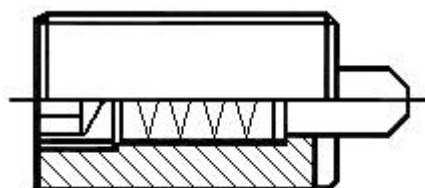


Abb. 5.6 Federndes Druckstück

Nachdem die z-Achse justiert ist, wird auf dieselbe Weise mit der y-Achse verfahren, hierzu werden die Schrauben A, B und C, die gegen die Druckstücke D und E drücken, verdreht, bis wiederum das Maximum der Intensität erreicht wird.

Der gesamte Justiervorgang sollte mindestens einmal wiederholt werden, da die Achsen nicht unabhängig voneinander verändert werden.

Weiters ist es möglich die Aufnahme durch asynchrones verdrehen der Schrauben F und G um die Y-Achse, bzw. der Schrauben A und B/C um die Z-Achse zu kippen.

Dies ist notwendig, um den Strahlaustritts-Brennpunkt der Kapillare auf der Probe so zu verschieben, dass dieser mit dem Punkt übereinstimmt, an dem die Detektorachse die Probenoberfläche trifft.

5.6 Positionierung der Probe

Die Probe muss vor der Kammer immer so positioniert werden, dass der Schnittpunkt von Primärstrahl und Detektorachse genau auf der Probenoberfläche liegt. Um dies zu bewerkstelligen sind zwei Laser in der Kammer montiert, deren Strahlen sich in eben genau diesem Punkt schneiden.

Sind auf der Probenoberfläche zwei Strahlen zu sehen, dann liegt der Schnittpunkt nicht auf der Oberfläche und die Probe muss entlang der x-Achse derart verschoben werden, dass sich die Punkte aufeinander zu bewegen, bis sie sich decken und nur noch ein Punkt sichtbar ist. Ein Foto, aufgenommen mit der Kamera bei richtig positionierter Probe, ist in Abbildung 5.7 zu sehen.



Abb. 5.7 Foto bei positionierter Probe

Da der Abstand zwischen Kammer und Probe nur etwa einen Millimeter beträgt, kann der Positioniervorgang nicht direkt von außen beobachtet werden, weshalb der Einbau einer Videokamera in die Vakuumkammer notwendig ist.

Aufgrund dieses geringen Abstandes ist die Probenoberfläche zudem sehr schwach beleuchtet und damit die Kamera, die vor allem bei der Mikroanalyse sehr wichtigen

Details der Oberfläche auflösen kann, muss eine Lichtquelle, die im Inneren der Kammer montiert ist, für eine ausreichende Beleuchtung sorgen.

Datenblätter mit den genauen Spezifikationen für die Kamera und die Laser sind in Anhang B-3 und B-4 zu finden.

5.7 Justierung der Laser

Die Justierung der Laser wird anhand eines Zinksulfidschirmes vorgenommen. Dazu wird die Position des Schirmes in der x-Richtung solange verändert bis die (durch die Anregung mit der Polykapillare) gemessene Fluoreszenzintensität maximal wird. Durch ein auf dem Schirm aufgebrachtes Fadenkreuz oder durch Einzeichnen des Punktes am Monitor (Kamerabild) wird die Position des Brennpunktes, der auf dem Zinksulfidschirm als leuchtender Punkt erscheint, markiert. Dies ist notwendig, um diese Position, auch nach dem aus strahlenschutztechnischen Gründen notwendigen Ausschalten der Röntgenröhre, bei der Justierung der Laser wieder zu finden. Danach werden nacheinander beide Laser, die in einer in zwei Achsen justierbaren Laserhalterung (*PXRF011* und *PXRF012*) montiert sind, auf diesen Punkt ausgerichtet und fokussiert, so dass, auch wenn beide Laser eingeschaltet sind, nur ein Punkt zu sehen ist.

5.8 Aufbau der Kammer

Nach Konstruktion und Fertigung beziehungsweise Zukauf aller für den Aufbau notwendigen Teile wurde mit der Montage begonnen, indem zunächst nur die Rückwand und der Boden der Kammer befestigt wurden. Die Rückwand (*PXRF001*) wurde mittels des Adapters (*PXRF006*) mit der auf dem bereits vorhandenen Untergestell montierten Röntgenröhre verschraubt. Im Adapter ist ein erster Kollimator aus Silber (*PXRF010*) eingebaut, um Röntgenstrahlung, die an der Kapillare oder dem Messingkollimator vorbei zur Probe gelangen könnte, abzuschirmen. Anschließend musste der Detektor mittels einer Detektorhalterung (*PXRF013*) an der Kammer befestigt und der vormontierte Wechsler in die Schwalbenschwanzführung eingesetzt werden. Danach wurden die Laser, die Kamera und das LED, sowie der Antrieb für den Wechsler montiert. Abbildung 5.8 zeigt die noch offene Kammer mit allen erwähnten Einbauten.

Nach Justierung aller Komponenten wurden noch die vordere Kammerwand und der Deckel montiert, um alle Komponenten unter Realbedingungen zu testen. Vor allem von Interesse war zu diesem Zeitpunkt, ob die Justierung der Polykapillare stabil ist und ob die Kamera auch die Oberflächendetails genügend genau wiedergibt.

Nach erfolgreichem Test wurden alle Teile wieder demontiert und anschließend die beiden Kammerwände mit einem speziell für Vakuumanwendungen entwickelten Klebstoff verklebt, und zum vollständigen Aushärten ungefähr sechs Stunden in einer Spannvorrichtung belassen.

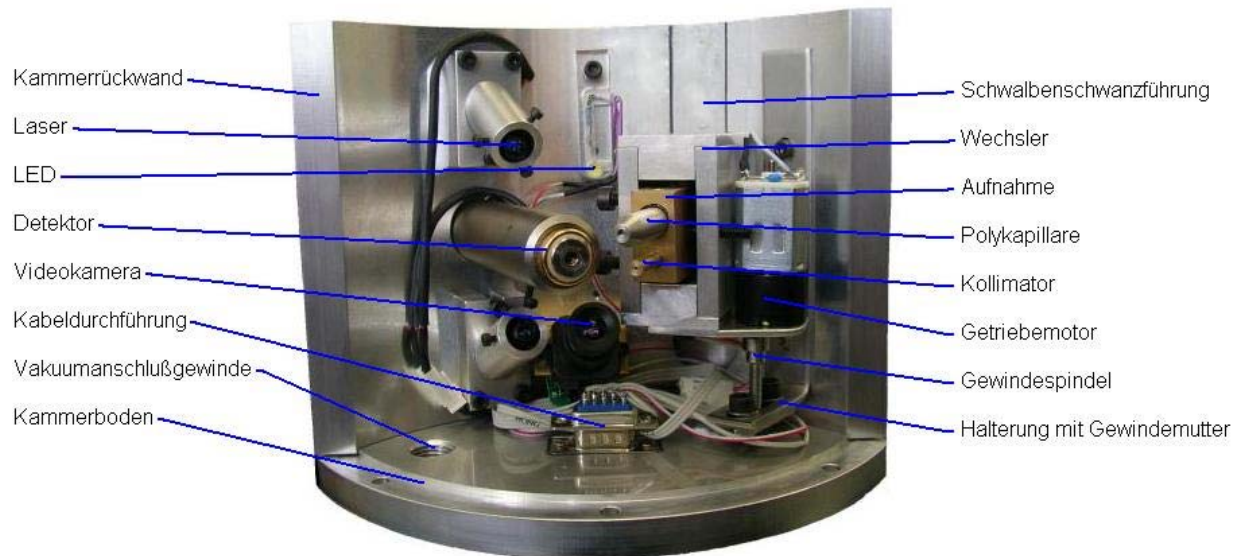


Abb. 5.8 Kammer, offen mit allen Einbauten

Die Dichtungen für Kammerdeckel und -boden wurden aus einer ca. 1mm dicken Gummimatte passgenau ausgeschnitten und anschließend wurden jeweils 6 Löcher, an den Stellen an denen später die Schrauben sitzen, gestanzt. Die Löcher müssen einen entsprechend großen Durchmesser (etwa 5mm) haben damit sich beim Durchstecken und Anziehen der Schrauben die Dichtung nicht verformt.

Der Adapter für die Kabeldurchführung und der Kammeraufsatz wurde mit einem Zwei-Komponenten-Epoxidkleber vakuumdicht im Kammerboden beziehungsweise an der Vorderseite der Kammer befestigt.

Das KaptonTM-Fenster wurde mittels eines, speziell für Vakuumanwendungen hergestellten, Doppelklebebandes auf einer M8-Beilagscheibe fixiert und diese mittels Superkleber auf den Kammeraufsatz geklebt.

Anschließend wurde die Kammer mit der Röhre verschraubt und der Detektor montiert, wobei zur Abdichtung in die am Adapter und der Detektorhalterung dafür vorgesehenen Nuten entsprechende O-Ringe eingelegt wurden. Nach Montage und Justierung der übrigen Bauteile wurde die Kammer geschlossen und auf Dichtheit geprüft.

Mit der verwendeten Drehschieberpumpe wurde ein Druck von unter einem Millibar erreicht. Dies ist ausreichend um die Absorption an Luft so zu reduzieren, dass der Nachweis der leichten Elemente möglich ist.

Abbildung 5.9 zeigt den kompletten portablen Aufbau mit der Vakuumkammer, der Vakuumpumpe und dem PC zur Aufzeichnung und Auswertung der Spektren bei der Analyse der Elementzusammensetzung der Farbe auf einem Gemälde und Abbildung 5.10 zeigt die Vakuumkammer bei der Analyse einer Figur der „Saliera“.

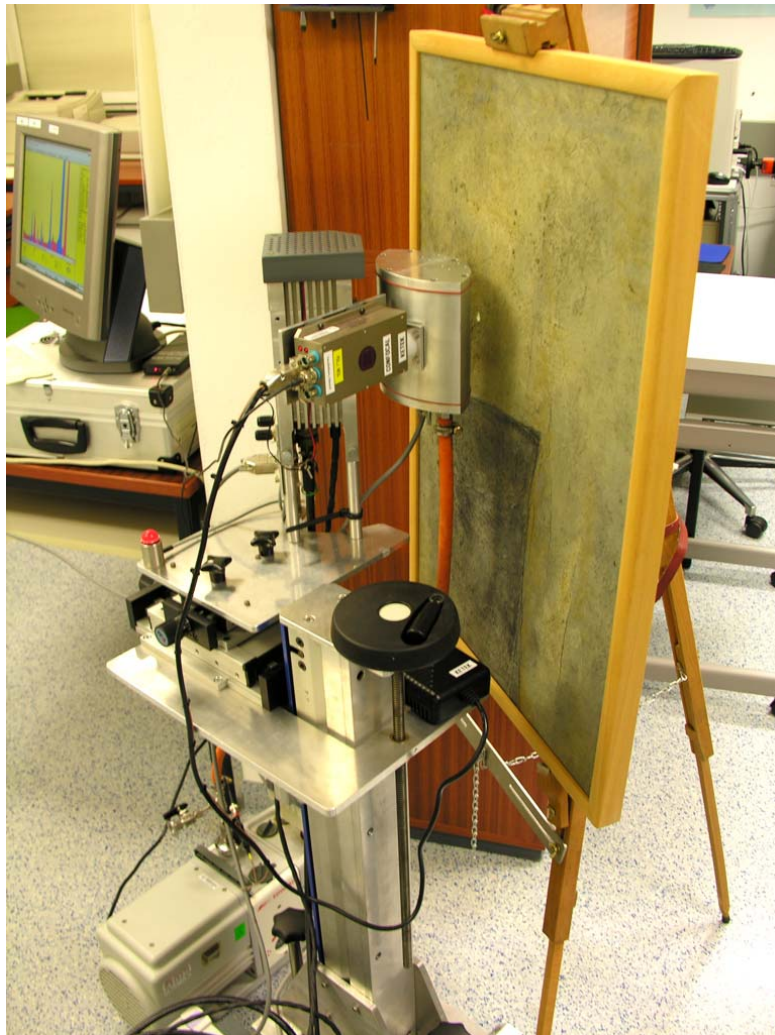


Abb. 5.9 Aufbau mit Kammer im fertig montierten Zustand



Abb. 5.9 Vakuumkammer bei der Analyse der Saliera

6 MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

6.1 Dosisbestimmung und Sicherheitsempfehlungen

Am 12.10.2005 wurden in den IAEA Laboratories Seibersdorf, von den Strahlenschutzbeauftragten Herrn John Hunt und Tobias Benesch, Messungen zur Bestimmung der Dosis durchgeführt und Empfehlungen zum Umgang mit dem Spektrometer herausgegeben.

Die Messung und die Ergebnisse sind im Anschluss zusammengefasst, der vollständige Bericht ist in Anhang C zu finden.

Die Messungen wurden mit der Ionisationskammer vom Typ RAD-ION der Firma Rotem Industries Ltd. und der Inventarnummer IAEA 20950 durchgeführt.

Die Kalibrierung des Messgerätes erfolgte am 7.10.2005 und zeigte eine Energieabhängigkeit von weniger als 20% im Bereich zwischen 20keV und 1,3MeV mit einem messbaren Dosisbereich von $1\mu\text{Sv/h}$ bis 500mSv/h .

Messbedingungen:	Röhrenspannung:	50kV
	Röhrenstrom:	1mA
	Probe:	dünne Kunststoffscheibe
	Kollimationssystem:	Kollimator oder Polykapillare
	Abschirmung:	keine oder Bleischild um die Probe

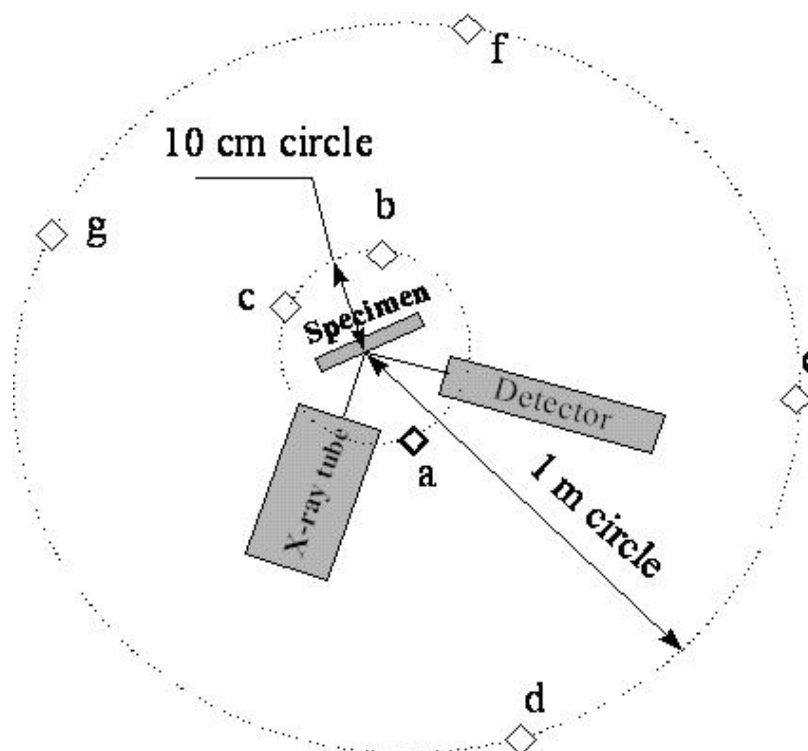


Abb. 6.1 Schematischer Aufbau zur Dosisbestimmung

Abbildung 6.2 zeigt schematisch den Aufbau des Spektrometers und die Lage der für Tabelle 6.1 verwendeten Messpunkte.

Messpunkt	Dosis $\mu\text{Sv/h}$	Dosis $\mu\text{Sv/h}$	Dosis $\mu\text{Sv/h}$
	mit Kollimator	mit Polykapillare	mit Blei-Schild
a	< 1	< 1	< 1
b ¹	2300	900	- ²
c	6	2	- ²
d	< 1	< 1	< 1
e	< 1	< 1	< 1
f ¹	1500	300	< 1
g	< 1	< 1	< 1

Tab. 6.1 Messungen zur Dosisbestimmung

Tabelle 6.1 zeigt die Ergebnisse der Dosismessung in $\mu\text{Sv/h}$ und man sieht, dass wie erwartet die Werte in direkter Richtung des Primärstrahles (¹) sehr hoch sind und in allen anderen Richtungen die Röntgenstrahlung von der Kammer nahezu vollständig abgeschirmt wird. Die mit (²) gekennzeichneten Messpunkte waren aufgrund der Bleiabschirmung für die Messung nicht zugänglich.

Die wichtigsten empfohlenen Sicherheitsvorkehrungen für den Betrieb des Spektrometers sind:

-) Der Anwender hat immer ein Dosimeter zu tragen, welches einer standardmäßigen Überwachung unterliegen muss.
-) Eine Warnleuchte muss indizieren, dass die Röhre in Betrieb ist, in diesem Fall darf keinesfalls die Probe gewechselt oder händisch manipuliert werden.
-) Es muss gewährleistet sein, dass sich niemand in der Richtung des Primärstrahles aufhält, am besten sollte dieser gegen eine Wand gerichtet sein oder durch eine adäquate Abschirmung gestoppt werden.
-) Ein Bereich von ca. 1,5m rund um das Spektrometer sollte abgesperrt und mit der Warnung „Vorsicht Strahlung“ gekennzeichnet werden.

6.2 Ermittlung der Brennfleckgröße im Arbeitsabstand

Da die Kammer aufgrund der Platzverhältnisse für eine Polykapillare mit vorderer Brennweite von 15mm ausgelegt wurde, jedoch nur eine Optik mit 5,7mm Brennweite zur Verfügung stand, wurde diese verwendet und der dadurch entstehende größere Brennfleck in Kauf genommen.

Um die tatsächliche Größe des Brennfleckes auf der Probe festzustellen, wurde ein so genannter „knife-edge-scan“ durchgeführt.

Hierbei wird eine scharfe Schneide anstelle der Probe montiert, aus dem Strahlengang gebracht und anschließend in 50µm Schritten wieder in den Strahl gefahren. An jedem Punkt wird das Spektrum gemessen und die Intensitäten der Fe-K α und Fe-K β Linie addiert (die gemessene Intensitätsverteilung ist in Abb. 6.1 durch die schwarzen Punkte dargestellt).

Differentiation der Messkurve nach („distance“) x ergibt die Intensitätsänderung zwischen den einzelnen Messpunkten (rote Punkte), fittet man die Ableitung mit einer Gaußschen Glockenkurve (durchgezogene rote Linie), so ist die zugehörige Halbwertsbreite proportional zur Größe des Brennflecks der Polykapillare.

Unter den durch die Platzverhältnisse vorgegebenen Umständen, erhält man anstelle der vom Hersteller angegebenen 55µm (bei einer Energie von Cu-K α =8keV) circa 160µm (bei Fe-K α =7,113keV) für den Durchmesser der Brennflecks.

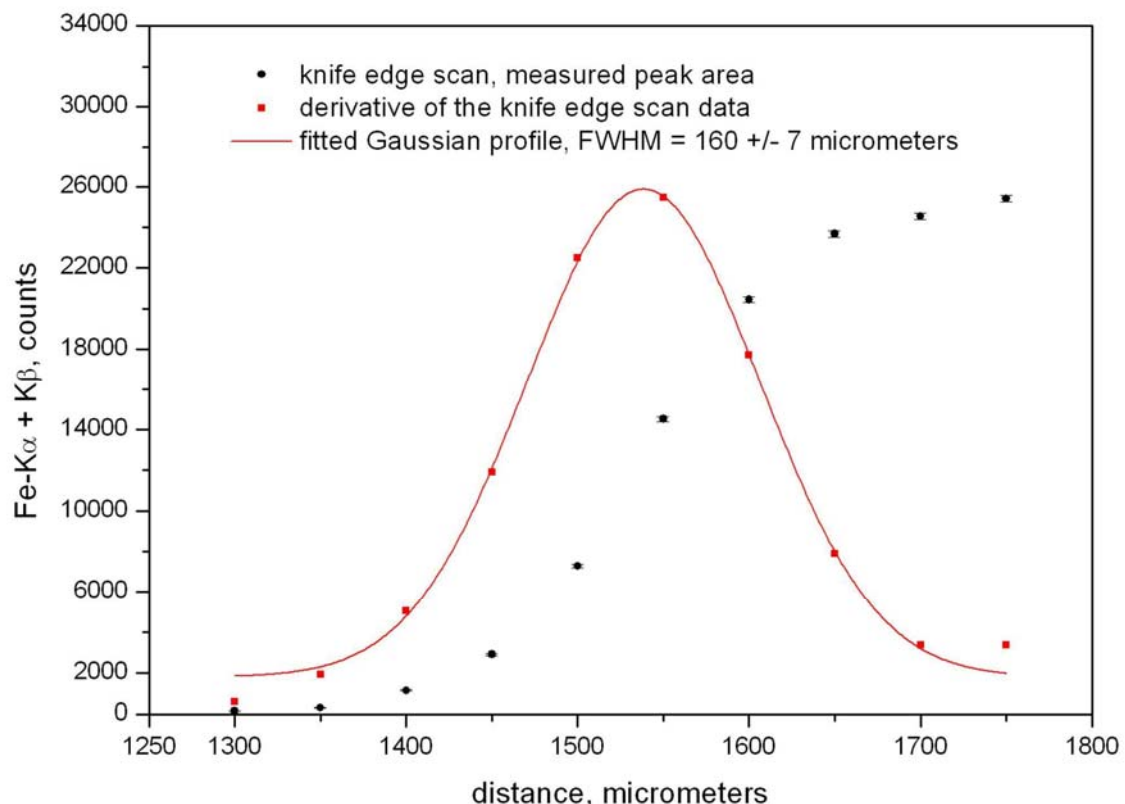


Abb. 6.2 Knife edge scan der Polykapillare im Arbeitsabstand

6.3 Bronzestatue „Pferd“



Abb. 6.3 Bronzestatue „Pferd“

Als erstes Objekt wurde eine Pferdestatue aus Bronze (hergestellt von der Firma Venturi) gemessen, wobei sich deutlich die Vorteile der Messung im Vakuum gegenüber der Messung in Luft zeigten.

In Abbildung 6.4 sind die Spektren der beiden Messungen überlagert, man sieht das im Bereich von Ni, Cu und Zn kaum ein Unterschied bei den Spektren auszumachen ist, im Bereich der niedrigen Energien sind die Sn-L-Linien deutlicher und es ist auch die Si-K-Linie zu erkennen, welche bei Messung in Luft nicht zu sehen ist.

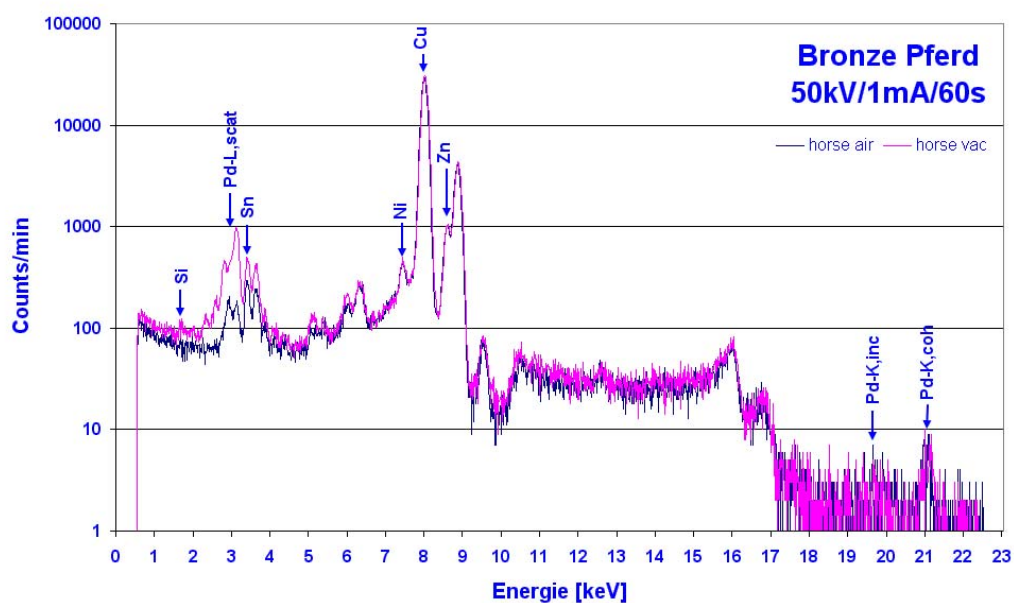


Abb. 6.4 Spektren Pferd Luft-Vakuum

6.4 Messung zweier Sätze Standardmaterialien

Um auch quantitative Elementanalysen von Proben durchführen zu können, mussten zunächst die fundamentalen Parameter für das Spektrometer bestimmt werden.

Dazu wurde ein Satz von Proben gemessen deren Zusammensetzung genau bekannt ist, sodass die Empfindlichkeit des Spektrometers, für die entsprechenden Elemente, ermittelt werden konnte.

Dieser Satz besteht aus massiven Proben der in reiner Form vorliegenden Elemente: Ag, Al, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hf, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, Zn, Zr sowie den chemischen Verbindungen NaCl und SiO₂ zur Bestimmung der Parameter für unendlich dicke Proben.

Um die Parameter für „unendlich“ dünne Proben zu ermitteln, wurde ein Satz „XRF Calibration Standards“, hergestellt von der Firma MICROMATTER CO., verwendet. Diese Standards bestehen aus einer 2,5µm dicken Mylarfolie, auf die die unterschiedlichen Materialien in einer Schichtdicke von etwa 50µg/cm² aufgedampft sind.

Eine vollständige Auflistung aller verwendeten Dünnschichtproben befindet sich in Anhang D.

Nach Messung aller Standards und Speicherung der MCA-Daten auf einen PC wurden die Spektren mittels der für die RFA entwickelten Software AXIL („Analysis of X-ray spectra by Iterative Linear least square fitting“ – IAEA, Wien) analysiert.

Dazu wurden die Daten zunächst in das Programm eingelesen und eine Kalibrierung durchgeführt, bei der den Kanälen entsprechende Energiewerte zugewiesen wurden. Anschließend wurde eine qualitative Analyse durchgeführt, d.h. es wurden die im Spektrum vorhandenen Elemente spezifiziert und die Kurve, mittels einer in der Software enthaltenen Routine, gefittet. Als Ergebnis dieser Berechnung erhält man die Nettointensitäten der Peaks und die zugehörigen Werte für den Hintergrund, welche in einer Datei gespeichert wurden.

Aus diesen Informationen und den bekannten Konzentrationen wurde eine „instrumental parameter“ Datei erzeugt, die einen Zusammenhang zwischen der gemessenen Intensität und der Konzentration der Elemente herstellt und somit zur quantitativen Analyse unbekannter Proben genutzt werden kann.

Bei der Analyse unbekannter Materialzusammensetzungen ist zunächst eine qualitative Bestimmung aller enthaltenen Elemente vorzunehmen. Aus den hieraus erhaltenen Daten können dann, mithilfe der „instrumental parameter“ Datei, die Konzentrationen der Elemente in Einheiten von [%w] oder [ppm] bestimmt werden.

6.5 Satz von acht verschiedenen Bronzelegierungen

Für diesen Satz Proben wurden vom Hersteller (Firma Venturi) Referenzwerte zur Verfügung gestellt, wodurch sich diese Proben zum Testen des neuen Spektrometers hervorragend eigneten. Auch wurden sie bereits am Atominstitut und in den IAEA-Laboratories mittels Standard-Spektrometern wie der TRACOR TN 5000 gemessen, wodurch auch ein Vergleich mit anderen Spektrometern möglich war.

Die Messungen mit den Standard-Spektrometern wurden schon im Zuge eines Eureka-Projektes durchgeführt und die Ergebnisse dieser Messungen wurden hier zu Vergleichszwecken verwendet. Der komplette Bericht ist in Anhang E zu finden.

Mittels quantitativer Analyse wurden folgende Daten ermittelt:

Elemente in Bronze	Referenz- werte Venturi	Werte gemessen am Atominstitut ¹	Werte gemessen in den IAEA Laboratorien ¹	Werte gemessen mit dem portablen System in Luft ²	Werte gemessen mit dem portablen System in Vakuum ²
	[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]
Bronze Nr. 1					
Ni	n.a.	0,83	1,11	1,30	1,26
Cu	85	85,96	90,70	89,07	89,39
Zn	5	1,89	2,08	2,80	2,07
Sn	5	5,72	4,44	4,30	4,92
Sb	n.a.	0,34	0,23	-	-
Pb	5	5,23	3,48	2,43	2,35
Bronze Nr. 2					
Ni	n.a.	0,17	0,17	0,30	0,27
Cu	65	67,27	68,25	66,18	71,00
Zn	35	30,48	30,45	32,35	27,82
Pb	n.a.	2,06	1,25	0,77	0,91
Bronze Nr. 3					
Ni	n.a.	0,19	0,09	0,40	-
Cu	90	88,83	91,25	89,50	89,69
Sn	10	10,96	10,19	9,20	10,31
Bronze Nr. 4					
Ni	n.a.	0,12	0,09	0,30	-
Cu	87,3	86,88	83,44	89,58	91,22
Sn	9	9,62	6,71	7,40	6,22
Pb	3	3,49	2,20	1,92	2,56
Bronze Nr. 5					
Si	3	2,86	3,94	-	3,17
Ni	n.a.	0,18	0,07	0,40	0,42
Cu	89	86,61	89,54	91,14	88,74
Sn	8	10,71	7,75	7,40	7,47
Pb	n.a.	0,16	0,15	0,16	0,19

Bronze Nr. 6					
Mn	0,04	0,01	0,002	-	-
Fe	0,06	0,12	0,02	0,09	-
Ni	3,16	2,48	3,44	3,49	3,71
Cu	87,24	86,65	89,07	87,49	88,32
Sn	9,5	10,72	8,84	8,10	7,97
Bronze Nr. 7					
Si	2,91	3,30	3,84	-	2,54
Cu	86,33	83,41	87,66	89,27	88,01
Sn	7,76	10,12	7,34	7,50	7,10
Pb	3	3,15	2,20	1,91	2,35
Bronze Nr. 8					
Si	2,91	3,40	4,04	-	3,65
Ni	n.a.	0,22	0,14	0,40	0,19
Cu	86,33	83,49	87,12	88,29	88,71
Sn	7,76	9,63	7,27	8,10	6,35
Bi	3	3,25	2,01	1,82	1,10
n.a. ... nicht angeführt		¹ 40kV, 0.01A, 1500s, Vakuum		² 50kV, 1mA, 60s	

Tabelle 6.2 Ergebnisse der Messung der 8 Bronzeplatten

Die Genauigkeit der Messwerte, die mit dem neu entwickelten Spektrometer durchgeführten Messungen, ist durchaus vergleichbar mit jener, die mit den seit Jahren gebräuchlichen Standardspektrometern erreicht wird.

Das portable System liefert jedoch zusätzlich zu den guten Werten auch die Möglichkeit außerhalb des Labors beliebig geformte Gegenstände zu analysieren, was mit den Standardgeräten aufgrund ihrer Bauart nicht möglich ist.

Abbildung 6.5 zeigt den Vergleich der Spektren von Bronze Nr.7 gemessen in Vakuum und in Luft.

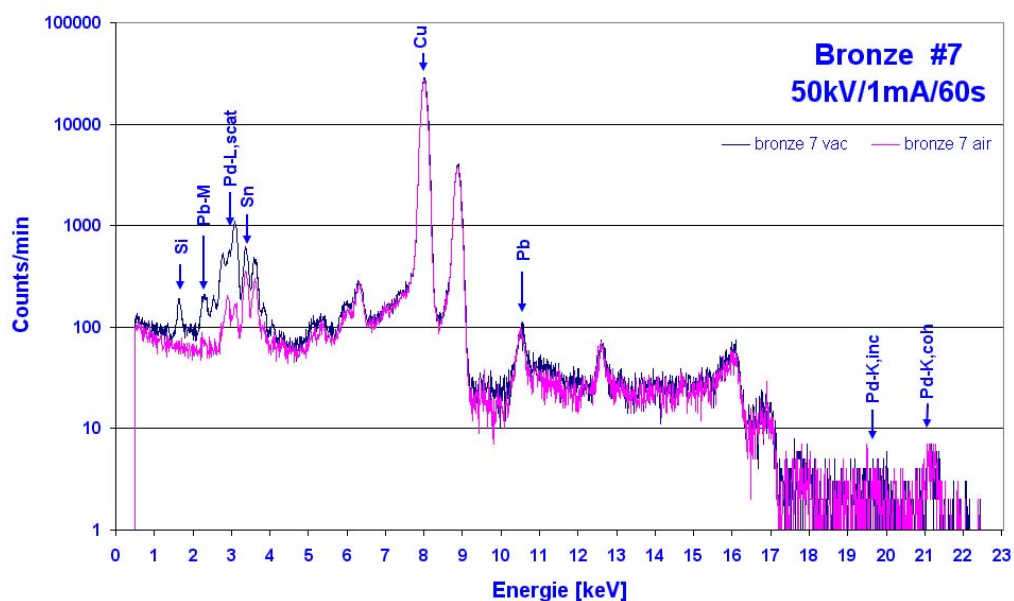


Abb. 6.5 Spektren Luft-Vakuum von Bronze Nr.7

6.6 IAEA-Soil7 Standard-Referenzmaterial

Als nächstes wurde ein Spurenelement-Referenzmaterial der IAEA, welches „Soil7“ genannt wird, gemessen, um die „detection-limits“ des Spektrometers zu bestimmen. In Tabelle 6.3 ist jener Teil der Elemente dieses Referenzmaterials aufgeführt, der mit dem in dieser Arbeit entwickeltem Spektrometer verifiziert werden konnte. Eine vollständige Auflistung aller enthaltenen Elemente ist in Anhang F zu finden.

Element	Absolutwert [mg/kg]	Element	Absolutwert [mg/kg]
Al	47000	V	66
Si	180000	Cr	60
P	460	Mn	631
K	12100	Fe	25700
Ca	163000	Zn	104
Ti	3000	Sr	108

Tabelle 6.3 Referenzwerte Soil7

Die Messung lieferte das in Abbildung 6.6 dargestellte Spektrum.

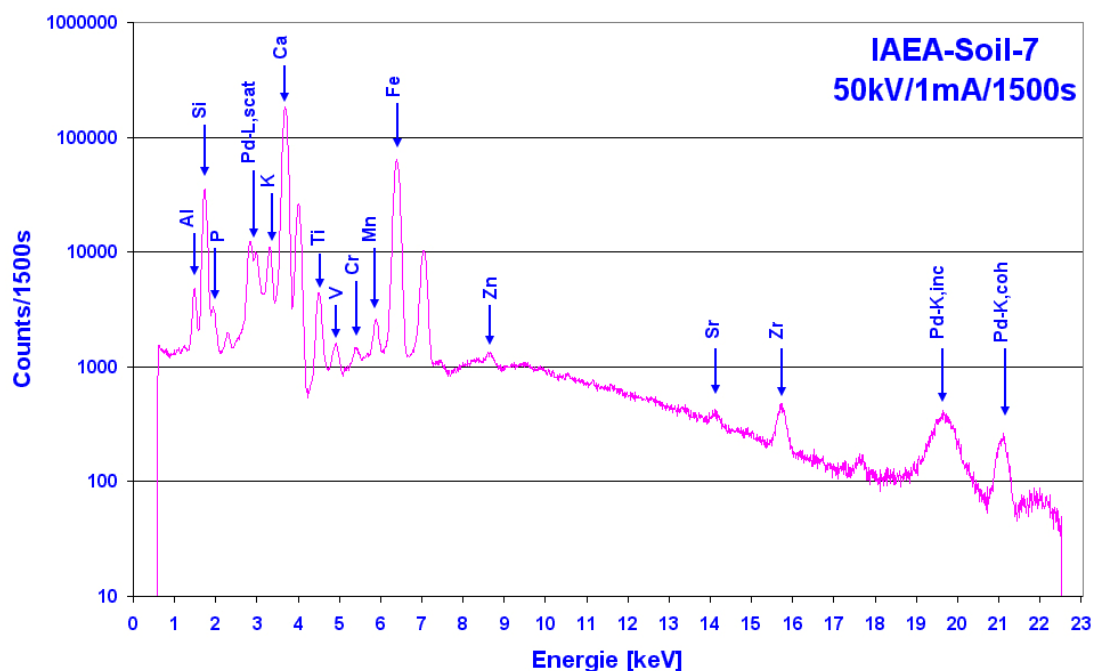


Abb. 6.6 Spektrum Soil7

Element	DL ₁₅₀₀ [ppm]	Element	DL ₁₅₀₀ [ppm]
Al	623	V	28
Si	352	Cr	30
P	179	Mn	19
K	107	Fe	16
Ca	64	Zn	13
Ti	26	Sr	37

Tab. 6.4 Detection-limits Soil7

6.7 Messungen am Kunsthistorischen Museum Wien

Im Rahmen eines Forschungsübereinkommens (Memorandum of Understanding), zwischen der IAEA und dem Kunsthistorischen Museum Wien, wurde das Spektrometer an das KHM verliehen.

Die nachfolgend angeführten Objekte gehören zum Bestand des KHM und nach einer gründlichen Einschulung am portablen Spektrometer, wurden die Messungen von Frau Dr. Katharina Uhlir, unter der Leitung von Frau Dr. Martina Griesser, im hauseigenen Naturwissenschaftlichen Labor durchgeführt, ausgewertet und interpretiert.

6.7.1 Ägyptische Stele AEOS 5073

Analysiert wurde eine ägyptische Stele aus der 26. Dynastie (um 640 v. Chr.), Theben, Holz grundiert und bemalt (57,6 cm x 34,5 cm x 5 cm), mit der Inv. Nr. 5073 (KHM) aus der Ägyptisch-Orientalischen Sammlung (siehe Abb. 6.7), die hinsichtlich der verwendeten Pigmente untersucht werden sollte.

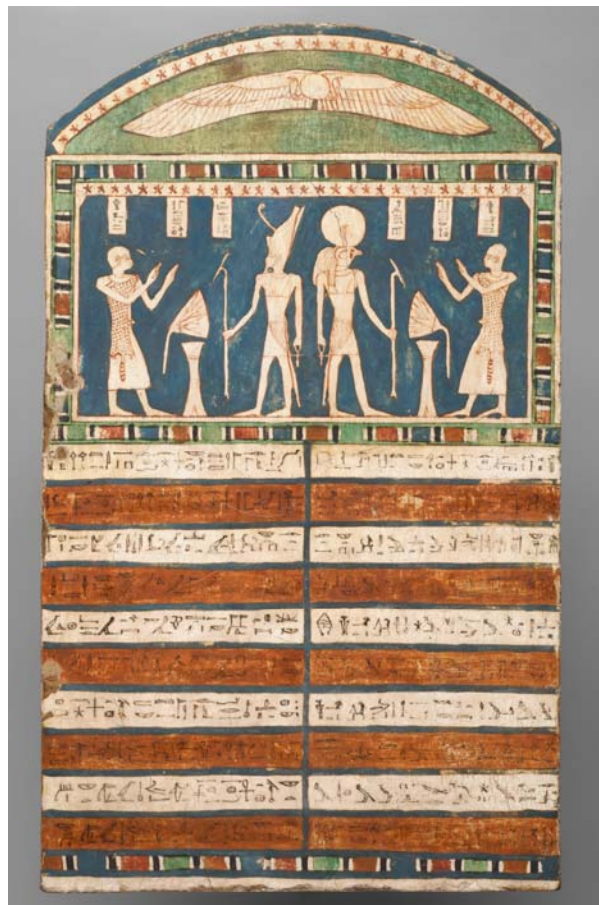


Abb. 6.7 Ägyptische Stele AEOS 5073 (© KHM)

An der Stele wurden die verschiedenen Farben hinsichtlich der enthaltenen Elemente analysiert, um Rückschlüsse auf die verwendeten Pigmente ziehen zu können, bzw. eine Kittungsstelle untersucht, um zu verifizieren, dass dieser Bereich keine originalen Materialien enthält. Die Analysenstellen sind in Tab. 6.5 aufgelistet und beschrieben.

P1	blau, Mittelbereich rechts (ungereinigt), in Darstellung
P2	blau, Mittelbereich links (gereinigt), in Darstellung
P3	grün, dunkel, am Giebel (unter geflügelter Sonne)
P4	grün, hell, Mitte von Fries unter Darstellung
P5	grün am Giebel über geflügelter Sonne (rechter Flügel)
P6	rot, Fries über Darstellung, Mitte
P7	orange, Fries über Darstellung, Mitte
P8	rot, dritte Zeile rechts
P9	rot über Kittung
P10	blau in Kittung
P11	Grundierung, linke Seite Fehlstelle (ohne Pigment, Wachs), Rand
P12	gelb, linke Seite über Fehlstelle, Rand

Tab. 6.5 Messpunkte an der Ägyptischen Stele AEOS 5073

P11 (Grundierung)

Aufgrund der hohen Kalziumintensität in der Grundierung (siehe Abb. 6.8) kann für die gesamte Stele ein Kreidegrund (CaCO_3) angenommen werden.

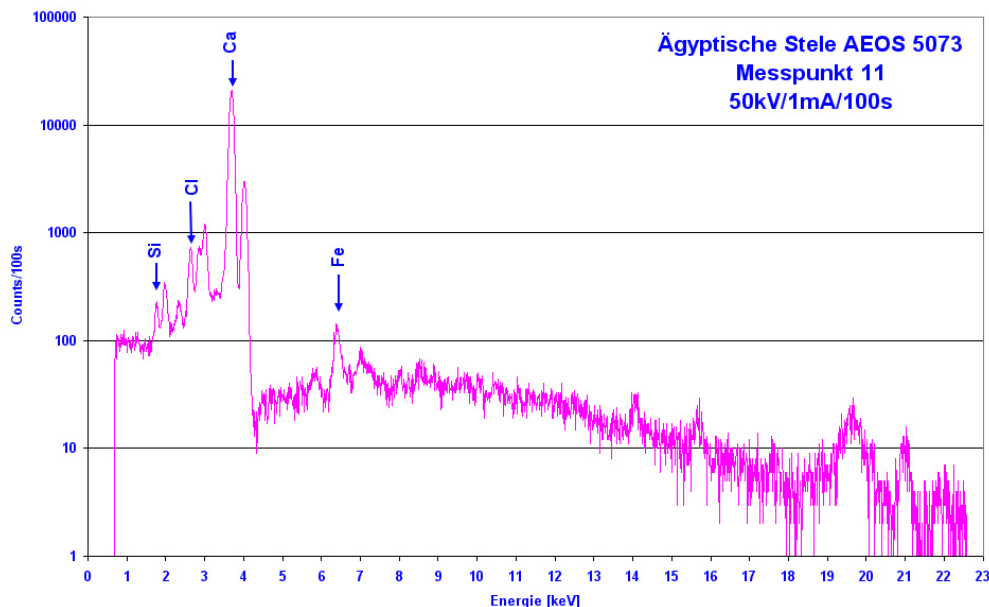


Abb. 6.8 Spektrum Ägyptische Stele - Grundierung (Messpunkt 11)

P1 und P2 (blaue Bereiche)

Die Spektren dieser Bereiche sind vor und nach der Reinigung identisch, was darauf zurückzuführen ist, dass der bei der Reinigung abgenommene Überzug aus organischer Materie besteht (vorwiegend C, N, O) welche mittels RFA nicht analysiert werden kann.

Aufgrund der hohen Intensitäten von Silizium, Kalzium und Kupfer kann das verwendete Blaupigment als Ägyptisch Blau ($\text{CaO} \times \text{CuO} \times 4\text{SiO}$) identifiziert werden.

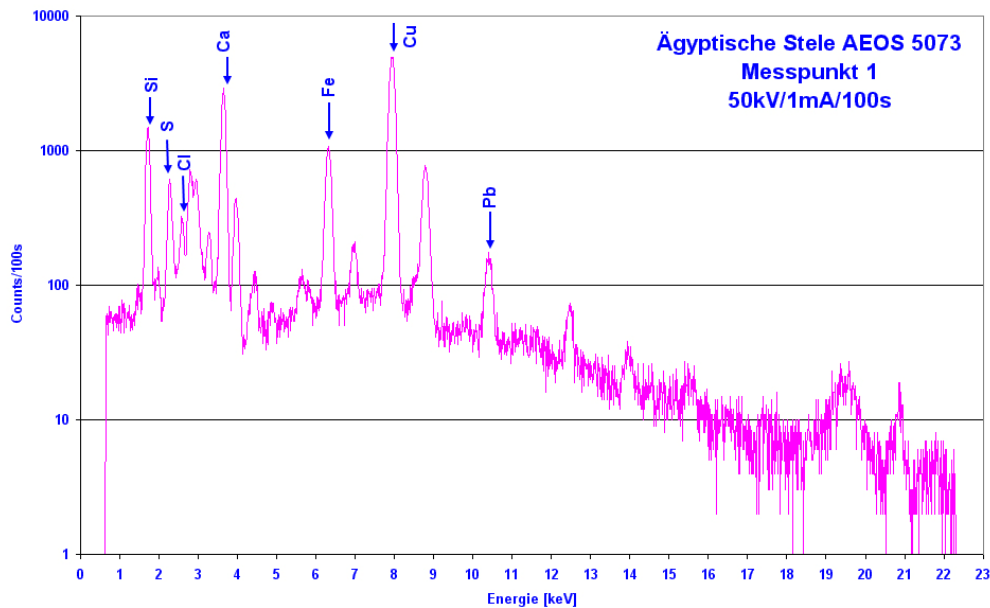


Abb. 6.9 Spektrum Ägyptische Stele - blauer Bereich (Messpunkt 1)

P10 (blau Bereich Kittung)

Im Kittungsbereich wurde die Farbe Blau (Abb. 6.10) analysiert. Das Spektrum zeigt eindeutig, dass die Pigmentzusammensetzung in diesem Bereich stark von dem gleichfarbiger Bereiche im restlichen Objekt abweicht, was die Annahme einer späteren Überarbeitung unterstützt.

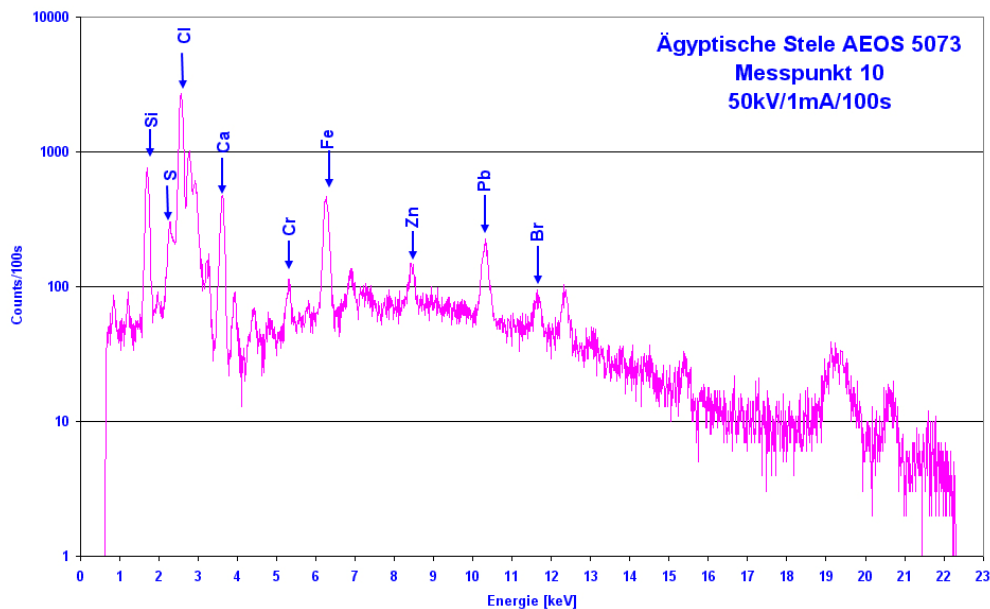


Abb. 6.10 Spektrum Ägyptische Stele - Kittung blau (Messpunkt 10)

P3, P4 und P5 (grüne Bereiche)

Die Spektren aus den grünen Bereichen beinhalten ebenfalls alle identische Elemente. Als fargebendes Element wird Kupfer identifiziert, wodurch aufgrund des grünen Farbtons die Verwendung von Malachit ($\text{CuCO}_3 \times \text{Cu(OH)}_2$) nahe liegt.

Die Farbschattierungen können aufgrund unterschiedlicher Kupferintensitäten nachvollzogen werden.

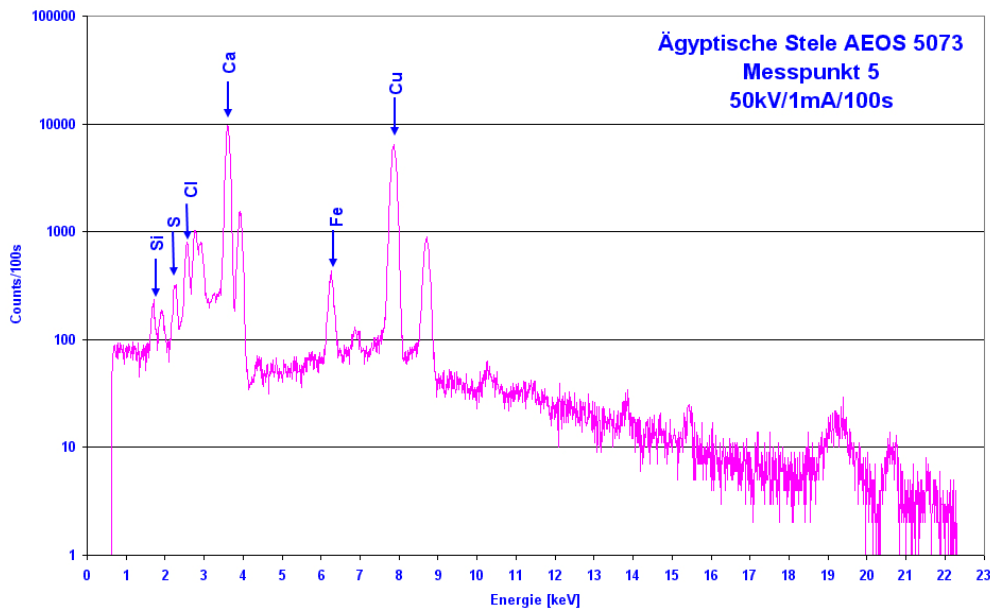


Abb. 6.11 Spektrum Ägyptische Stele - grüner Bereich (Messpunkt 5)

P6, P7 und P8 (rote bzw. orange Bereiche)

Die Spektren der roten und orangen Bereiche sind in den Abb. 6.11 bis 6.13 gezeigt. In allen Spektren kann eine hohe Eisenintensität gefunden werden, wodurch roter Ocker (Fe_2O_3) als Pigment identifiziert werden konnte. An den Messpunkten 7 und 8 ist zusätzlich Arsen vorhanden. Das heißt, dass in diesen Bereichen eine Ausmischung entweder mit Auripigment (As_2S_3) oder eventuell Realgar (As_2S_2) stattgefunden hat. Die detektierten Kupferintensitäten entstehen durch die Migration dieses Elements aus den grünen Bereichen.

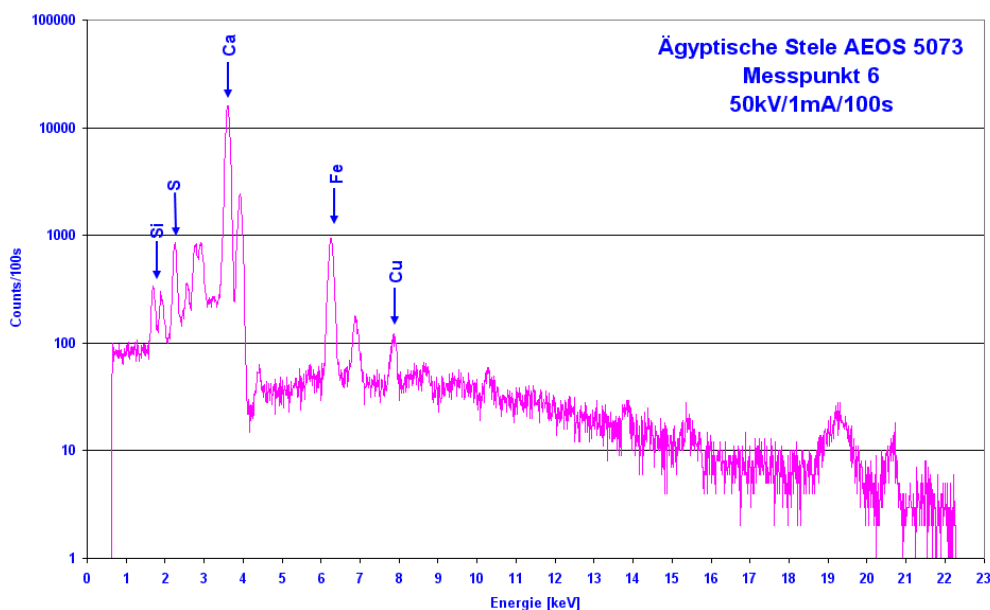


Abb. 6.12 Spektrum Ägyptische Stele - roter Bereich (Messpunkt 6)

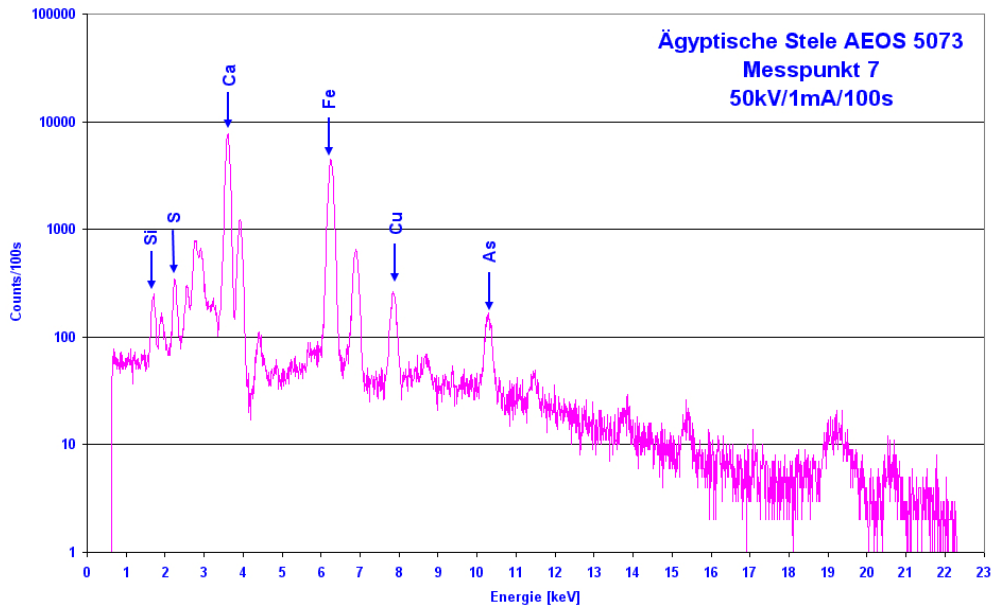


Abb. 6.13 Spektrum Ägyptische Stele - oranger Bereich (Messpunkt 7)

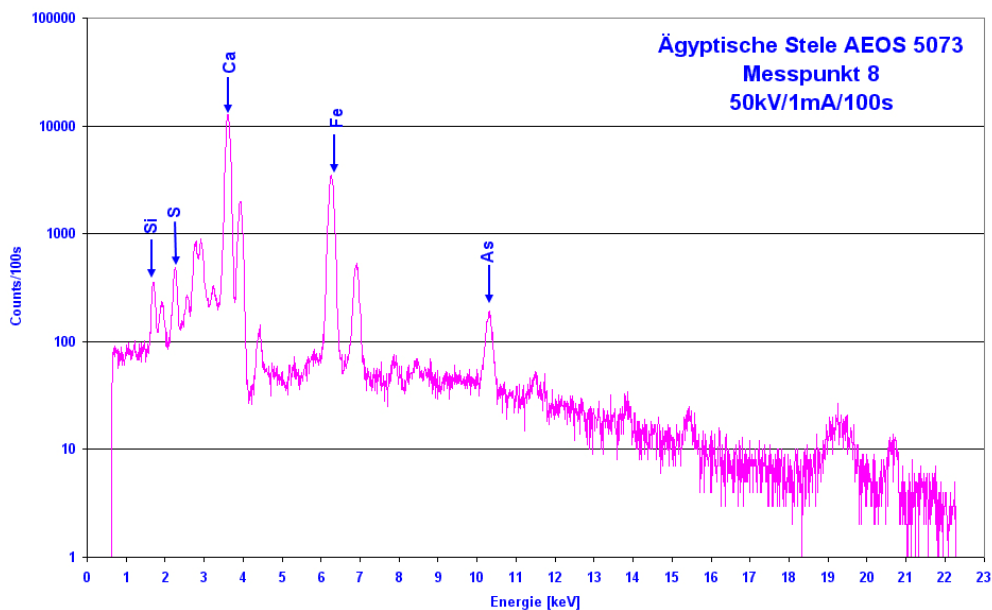


Abb. 6.14 Spektrum Ägyptische Stele - roter Bereich (Messpunkt 8)

P9 (rot Bereich Kittung)

Im Kittungsbereich wurde ebenfalls die Farbe Rot (Abb. 6.15) analysiert. Auch hier zeigt das Spektrum (siehe auch P10) eine von den Originalfarben abweichende Pigmentzusammensetzung.

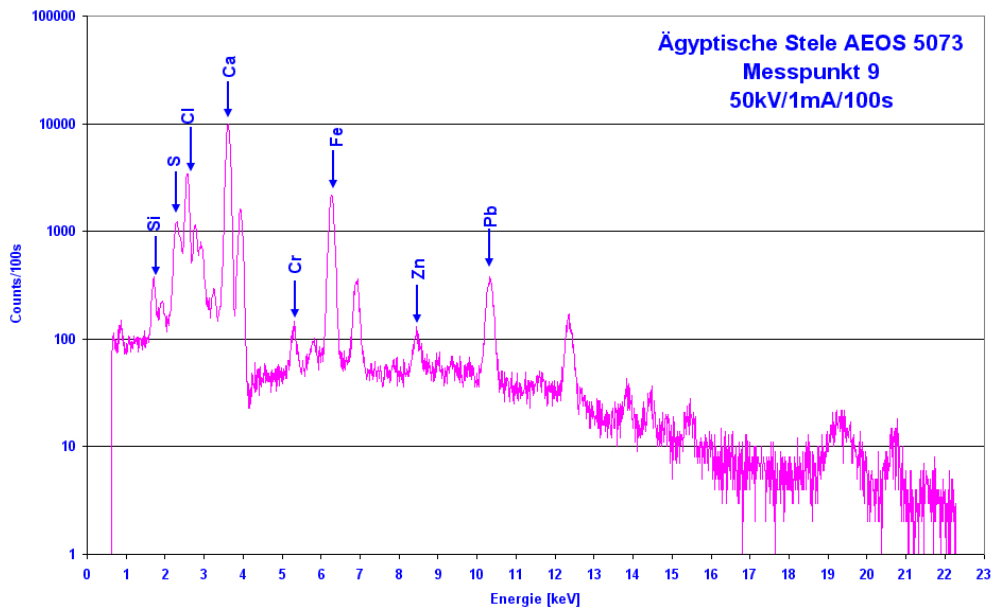


Abb. 6.15 Spektrum Ägyptische Stele - Kittung rot (Messpunkt 9)

Gelber Bereich (P12)

Auch im gelben Bereich kann Eisen als farbgebendes Element gefunden werden (Abb. 6.16). Das verwendete Pigment ist daher gelber Ocker.

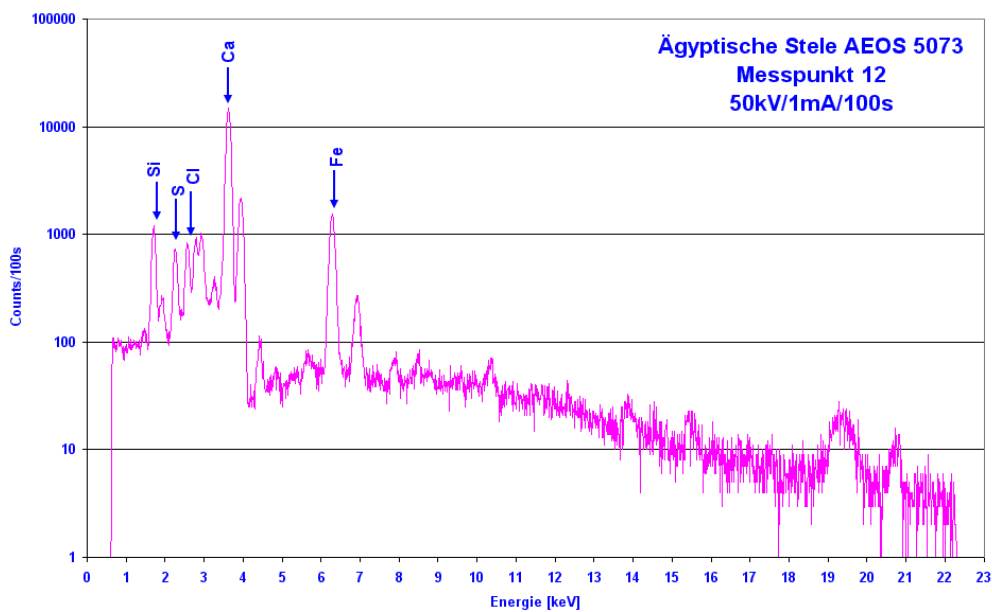


Abb. 6.16 Spektrum Ägyptische Stele - gelber Bereich (Messpunkt 12)

6.7.2 Orientalischer Sattel HJRK C142

Analysiert wurde ein kunstvoll gearbeiteter orientalischer Sattel mit der Inv. Nr. C142 (KHM) der Hofjagd- und Rüstkammer des KHM. Die Haut bzw. das Leder des Sattels zeigt eine Bemalung mit teilweise metallischer Auflage, welche auf einem dunklen Grund liegt.



Abb. 6.17 Orientalischer Sattel HJRK C142 (© KHM)

Messpunkt	Beschreibung	Dokumentation
P15	Haut auf Sattelknauf	
P16	Haut auf Sattelknauf, unten	
P17	rote Untermalung, Sattelknauf unten	
P18	rote Untermalung, Sattelknauf oben	

Messpunkt	Beschreibung	Dokumentation
P19	schwarz auf Rückseite, rechts	
P20	schwarz auf Rückseite, links	
P21	dunkelgrün, Rückseite, mittleres Emblem	
P22	dunkelgrün, Rückseite, mittleres Emblem	
P23	dunkelgrün, Rückseite, rechtes Emblem	
P24	dunkelgrün, Rückseite, linkes Emblem	
P25	dunkelgrün, Rückseite, linkes Emblem, Fehlstelle	
P26	rotes „Wolkenband“ mit Metallflitter	
P27	rotes „Wolkenband“ mit Metallflitter	
P28	Gold in Nelke, Rückseite	
P29	Gold in Nelke, Rückseite	
P30	Rand vorne unten, blau	

Tab. 6.6 Messpunkte am orientalischen Sattel HJRK C142

Da bereits Messungen und Probennahmen an diesem Objekt vorgenommen wurden, beginnt, um Verwechslungen zu vermeiden, die Nummerierung für die mit RFA analysierten Bereiche mit P15.

Haut am Sattelknauf (P15 und P16)

Da die Röntgenstrahlung v.a. in weniger dichten Materialien eine Eindringtiefe von wenigen Millimetern in das analysierte Material aufweist, kann bei der RFA immer nur eine Summeninformation über alle Mal- bzw. Fassungsschichten erhalten werden. Um den Einfluss des Grundmaterials (in diesem Fall Haut und Leder) auf die erhaltenen Spektren abschätzen zu können, wurden zuerst 2 Messungen an etwas beschädigten Stellen durchgeführt, an denen das Leder zum Vorschein kam. Hier konnten, wie im Spektrum in Abb. 6.18 gezeigt, die Elemente Silizium, Phosphor, Chlor, Kalium, Kalzium, Eisen und Blei gefunden werden. Das Blei dürfte dabei von einem Rest der ehemals vorhandenen weißen Vorbereitung (Bleiweiß) stammen, die anhand eines Querschliffs festgestellt werden konnte. Die restlichen Elemente sind Bestandteile aus dem Leder (Rückstände der Gerbung,...).

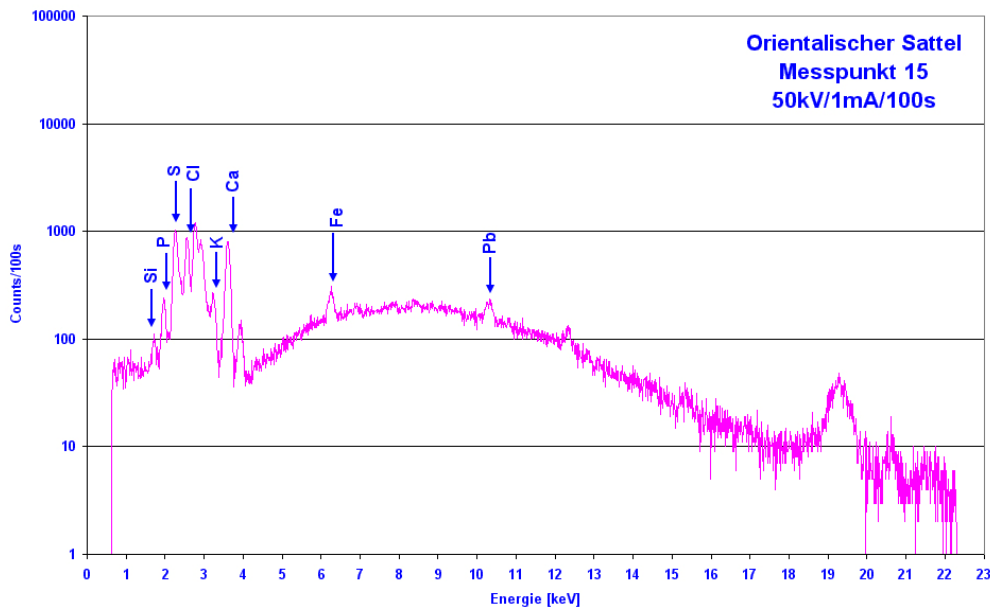


Abb. 6.18 Spektrum Orientalischer Sattel Haut (Messpunkt 15)

P17 und P18 (rote Untermalung)

Unter großen Teilen des Sattels liegt eine rote Untermalung, die an Fehlstellen hervortritt. Die Messungen zeigten eine hohe Bleikonzentration, wodurch die Farbe als Mennige identifiziert werden kann. Dabei muss man jedoch beachten, dass ein Teil der Bleiintensität auf die Bleiweiß - Vorbereitung zurückzuführen ist.

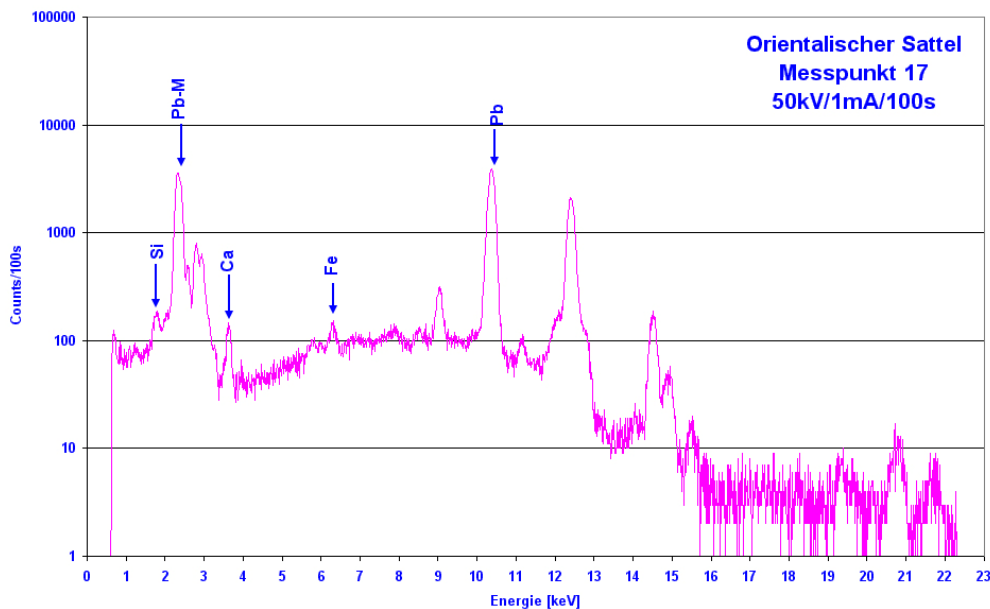


Abb. 6.19 Spektrum Orientalischer Sattel rote Untermalung (Messpunkt 17)

P19 und P20 (schwarz)

Die schwarzen Bereiche zwischen dem Muster wurden auf der Rückseite des Sattels analysiert. Die schwarze Fassungsschicht liegt über der roten Untermalung und der Bleiweißvorbereitung, weshalb Blei detektiert werden konnte. Zusätzlich findet man aber auch ein Kupferpigment (Blau- oder Grünpigment) (Abb. 6.20). Beim

Schwarzpigment dürfte es sich um ein Kohlenstoffschwarz handeln, welches mittels RFA nicht analysiert werden kann.

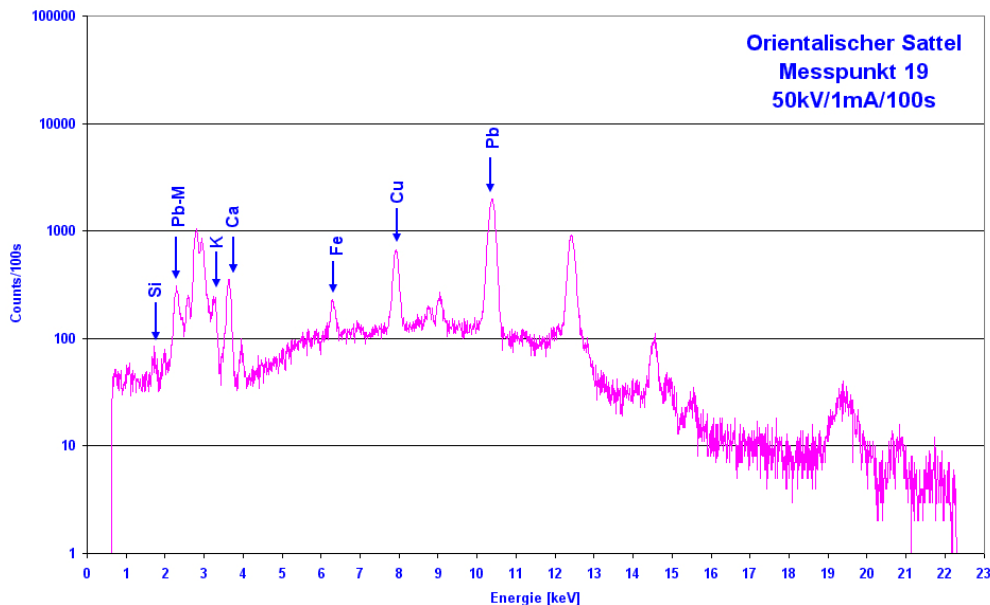


Abb. 6.20 Spektrum Orientalischer Sattel schwarz (Messpunkt 19)

P21, P22, P23, P24 und P25 (dunkelgrün)

Diese Farbschicht wurde innerhalb der Embleme analysiert. Durch Bereiche, in denen der Überzug entfernt worden war wird deutlich, dass es sich bei der untersuchten Farbschicht, welche über dem schwarzen Untergrund liegt, um eine blaue Farbschicht handelt, welche nur durch den Firnis die dunkelgrüne Farbe erhält. Die Betrachtung der Spektren (Abb. 6.21) zeigt wieder, dass diese Farbschicht über bleihaltigen Schichten liegt. Im Vergleich zu den Spektren des schwarzen Untergrunds kann eindeutig eine Intensitätserhöhung der Kalzium-, Kalium- und Siliziumlinien festgestellt werden. Weiters kann Aluminium detektiert werden. Die Kupferintensität ist vergleichbar mit jener im schwarzen Untergrund. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Blaupigment um ein silikatisches Material handelt.

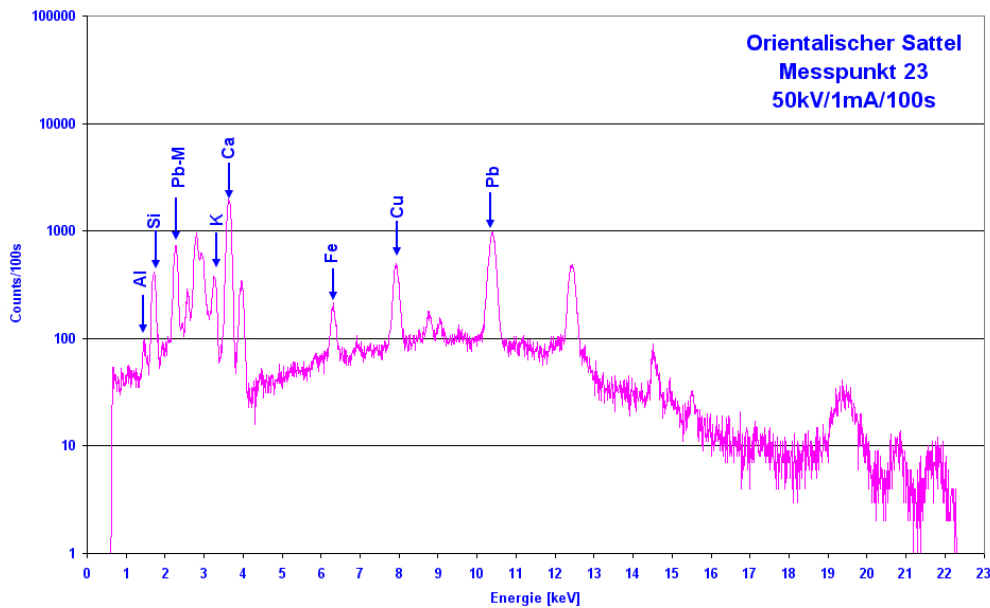


Abb. 6.21 Spektrum Orientalischer Sattel dunkelgrün (Messpunkt 23)

An Messpunkt 25 (Abb. 6.22) konnte auch Gold detektiert werden, da ein goldfarbiger Bereich gleich neben der Messstelle liegt. Außerdem konnte nach nochmaliger Betrachtung dieses Bereichs festgestellt werden, dass Messpunkt 25 im Bereich einer Retusche liegt, wodurch die geringen Intensitäten der Silizium- und Kalziumlinien erklärbar sind.

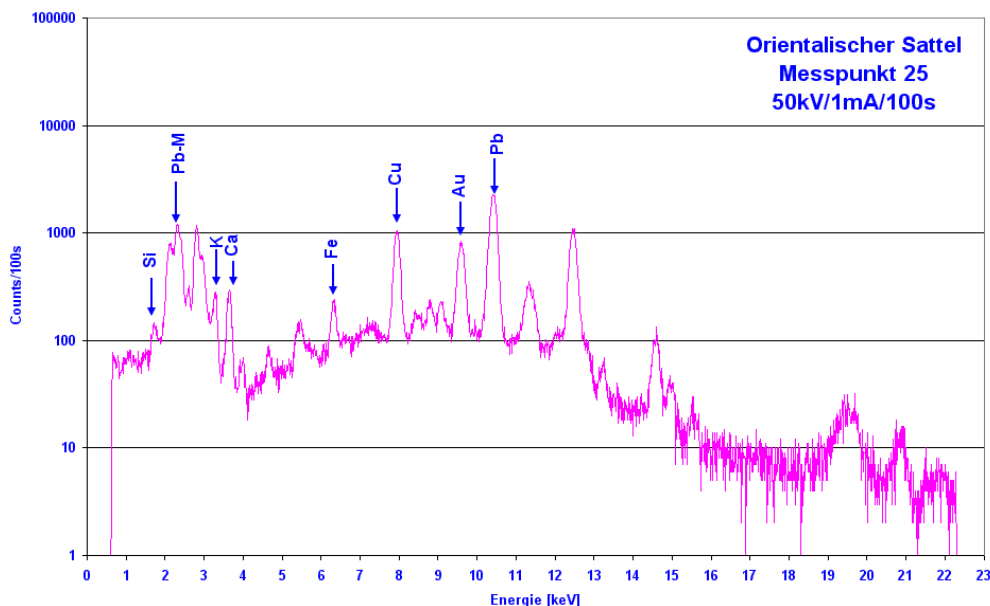


Abb. 6.22 Spektrum Orientalischer Sattel dunkelgrün (Messpunkt 25)

P26 und P27 (rotes „Wolkenband“)

Auf dem roten „Wolkenband“ war teilweise ein goldener Flitter sichtbar.

Zur Analyse des Goldes wurden zwei Messungen in diesem Bereich durchgeführt. Es konnten Blei, Gold, Quecksilber und Kupfer detektiert werden (Abb. 6.23). Das Blei stammt dabei wieder aus der roten Untermalung bzw. der Bleiweiß-Vorbereitung, das

Kupfer aus der darüber liegenden schwarzen Schicht auf der wiederum das rote „Wolkenband“ aufgemalt ist. Für dieses Rot kam Zinnober (Quecksilbersulfid) zum Einsatz, welches eventuell mit einem Bleipigment ausgemischt sein kann. Das detektierte Gold stammt aus dem Goldflitter.

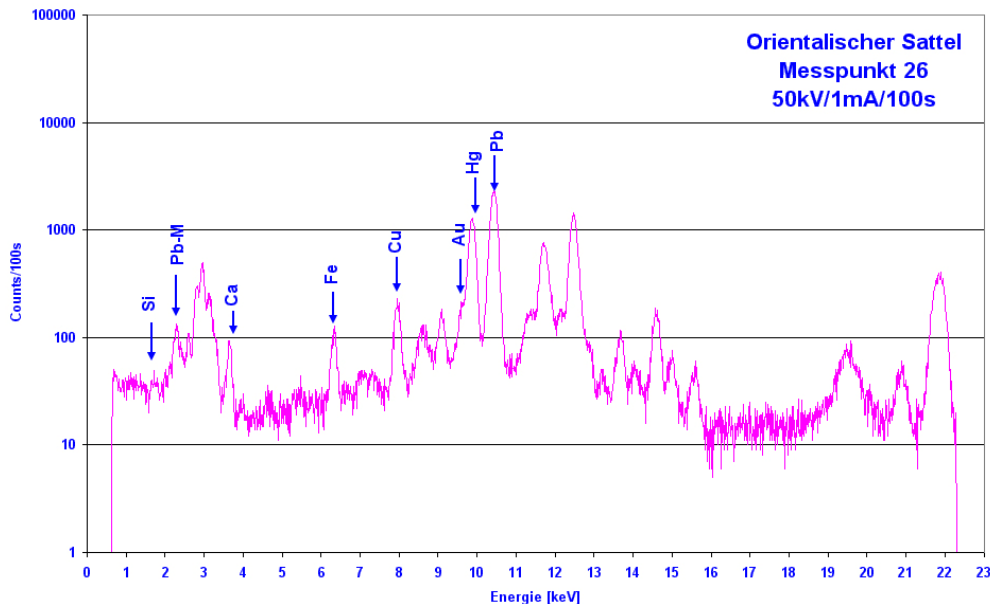


Abb. 6.23 Spektrum Orientalischer Sattel rotes Wolkenband (Messpunkt 26)

P28 und P29 (Gold im Bereich der Nelke)

Auf den flächigen goldenen Bereichen der Nelken wurden 2 Analysen durchgeführt. Hier kann die gleiche Pigmentkombination wie an den Messpunkten 26 und 27, und damit auch der gleiche Schichtaufbau gefunden werden (Abb. 6.24). Die Intensität des Goldes ist jedoch höher, da es sich hier um eine flächige Aufbringung handelt und nicht nur um Goldflitter.

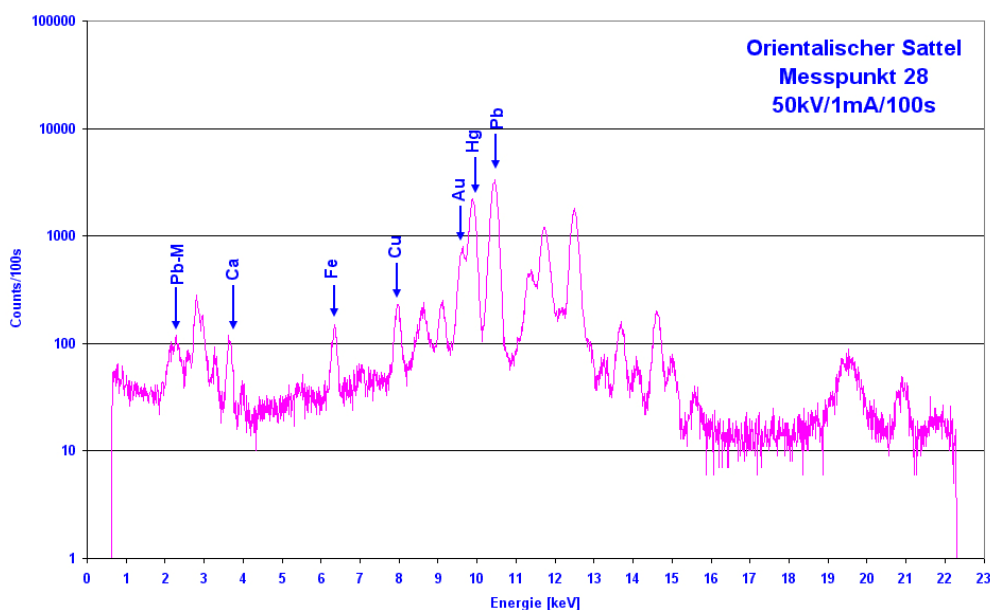


Abb. 6.24 Spektrum Orientalischer Sattel Gold im Bereich der Nelke (Messpunkt 28)

P30 (blau)

Bei dem analysierten Messpunkt handelt es sich um einen stark abgestoßenen Bereich. Es ist eine einzige hellblaue Farbschicht erkennbar in der Blei in hoher Intensität detektiert werden kann, weshalb das Blaupigment sicher mit Bleiweiß ausgemischt ist. Neben Blei konnten noch Spuren von Kupfer und Zink gefunden werden. Das Kupfer ist hierbei für den blauen Farbton verantwortlich, das Zink kann eine Verunreinigung aus dem darunter liegenden Fischleder sein. Auch das detektierte Eisen kann, zumindest Großteils, auf den Lederuntergrund zurückgeführt werden.

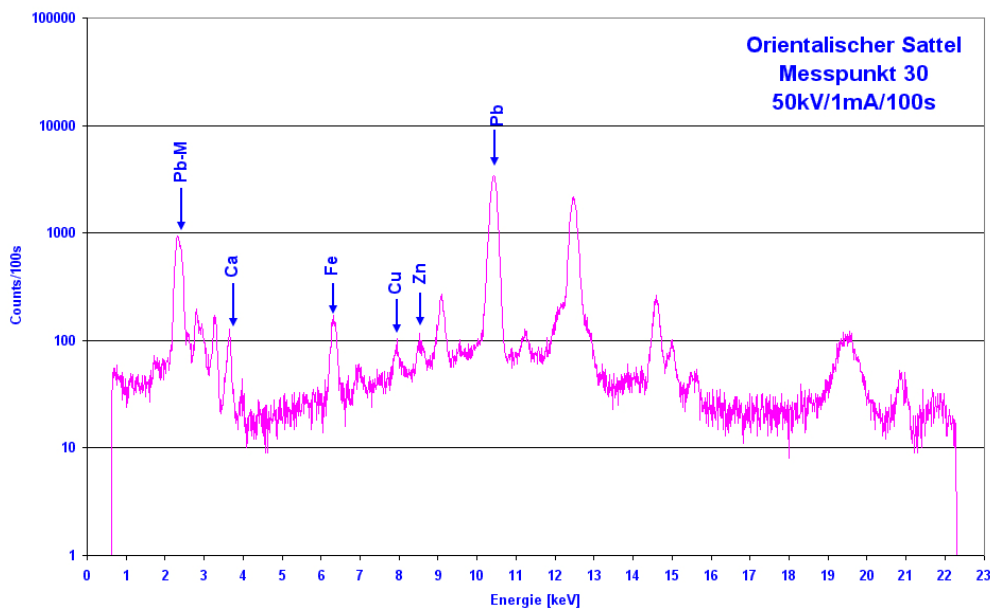


Abb. 6.25 Spektrum Orientalischer Sattel blau (Messpunkt 30)

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eines der am häufigsten eingesetzten Verfahren zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse einer Probe.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der RFA, im Vergleich mit anderen Verfahren, ist die, dass sie vollkommen zerstörungsfrei ist, d.h. die zu untersuchenden Objekte müssen nicht durch Probennahmen „beschädigt“ werden. Dies wird vor allem in der Kunst und Archäologie sehr geschätzt, da hier nur in seltenen Fällen eine Probennahme möglich ist. Das Problem in diesem Bereich ist jedoch, dass die Gegenstände oft zu empfindlich, von unschätzbarem Wert, oder auch zu groß sind um zur Analyse in ein Labor transportiert zu werden.

Mit der Entwicklung portabler Röntgenfluoreszenzspektrometer konnten diese Probleme behoben werden. Diese bereits kommerziell vertriebenen Geräte arbeiten jedoch alle an Luft, wodurch der Nachweis der leichten Elemente von Na aufwärts nicht möglich ist.

Ziel dieser Arbeit war es ein portables Spektrometer zu entwickeln, welches in der Lage ist diese Elemente sowohl qualitativ als auch quantitativ mit größtmöglicher Genauigkeit nachzuweisen. Dies wurde durch die Konstruktion einer Vakuumkammer realisiert, welche die Absorption der Röntgenstrahlung an Luft minimiert.

Die Vakuumkammer wurde so konstruiert, dass sich die Gegenstände außerhalb befinden wodurch ein Luftweg von 1-2mm entsteht. Dies verschlechtert zwar die Nachweisgrenzen, vor allem die der leichten Elemente, gewährleistet aber, dass keine Einschränkung in Größe und Form der Objekte besteht.

Nach einigen Messungen im Labor wurde das Spektrometer an das Kunsthistorische Museum in Wien verliehen. Dort wurden zahlreiche Messungen an unterschiedlichsten Objekten, wie z.B. Bildern, Statuen, Münzen usw. durchgeführt, unter anderem wurde auch die Saliera untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen dürfen allerdings nicht veröffentlicht werden.

Einige Probleme die nach zahlreichen Messungen am KHM auftraten waren:

-) Durch Form und Größe der Vakuumkammer ist, bei manchen sperrigen und „unförmigen“ Gegenständen, eine Untersuchung nur schwer bzw. gar nicht möglich.
→ Durch Weglassen der automatischen Kollimationswechsellvorrichtung kann die Kammer wesentlich kompakter konstruiert werden.
-) An einigen Objekten konnten keine Messung durchgeführt werden, da der Unterbau des Spektrometers mit dem der Objekte kollidierte und eine Annäherung an diese verhinderte.
→ Entwicklung eines weiter ausragenden Gestelles.
-) Kleine Details der Oberfläche sind oft schwer zu finden.
→ Durch Installation einer Kamera mit besserer Auflösung und stärkerer Ausleuchtung der Probe ist hier eine Verbesserung zu erwarten.

-) Bei längerer Verwendung wird die Kaptonfolie ins Innere der Kammer gezogen, was zu Problemen bei der Analyse der leichten Elemente führt.
→ Konstruktion einer Spannvorrichtung zur Befestigung des Kaptonfensters.

In einem vom Kunsthistorischen Museum eingereichten Projekt, sollen zahlreiche Proben unterschiedlichster Materialien, wie z.B. Rudolfinisches Email oder Bronzen aus der Renaissance- und Barockzeit, untersucht werden. In diesem Projekt soll in Kooperation mit dem Atominstitut und der IAEA auch ein neues Spektrometer gebaut werden. Bei der hierfür notwendigen Überarbeitung der Konstruktion sollen auch die oben angeführten Probleme behoben werden.

Eine weitere Anlage mit Kollimationswechsler, wurde für die Technische Universität in Lissabon hergestellt.

A ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS

Abbildungen

2.1	Das elektromagnetische Spektrum.....	5
2.2	Bohr'sches Atommodell.....	6
2.3	Entstehung der Bremsstrahlung	8
2.4	Bremsstrahlungsspektrum	9
2.5	Abstrahlcharakteristik von Bremsstrahlungsphotonen	9
2.6	Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung	10
2.7	Termschema für Übergänge und Serien.....	11
2.8	Entstehung von Augerelektronen	12
2.9	Fluoreszenzausbeute	13
2.10	Wechselwirkungsprozesse in der Atomhülle	15
2.11	Absorptionsspektrum für Blei.....	16
2.12	Richtungsverteilung Photoelektronen	16
2.13	Richtungsverteilung der gestreuten Photonen.....	18
2.14	Richtungsverteilung des Compton-Streuwirkungsquerschnittes	19
2.15	Massenschwächungskoeffizienten für Blei	20
2.16	Geometrieüberlegungen für Brechung und Reflektion.....	22
3.1	Geometrie zur Berechnung der Intensität	26
3.2	Schematischer Aufbau einer EDXRF-Anlage	30
3.3	Schematische Darstellung einer Röntgenröhre	30
3.4	Emissionsspektrum einer Mo-Röhre.....	32
3.5	Schema eines Si(Li)-Detektors	32
3.6	Prinzip der Seitwärtsdepletion	34
3.7	Schema Silizium-Drift-Detektor.....	34
4.1	Spezifikationen des Oxford 50W-XTF5011.....	37
4.2	Anodenmaterialien mit Brennfleckgröße.....	38
4.3	SEM-Bild einer Polykapillare	39
4.4	Schematische Darstellung einer fokussierenden Polykapillare.....	39
4.5	Strahlengang der Polykapillare.....	40
4.6	KETEK AXAS SDD-Detektor	41
4.7	Abmessungen und Anschlüsse des KETEK-Detektors.....	41
5.1	Spektrometer Aufbau komplett	43
5.2	Schematische Darstellung des Testaufbaues.....	45

5.3	Geometrien mit zylindrischer Vakuumkammer	46
5.4	Konstruktion der Kammergeometrie	47
5.5	Schema zur Justierung der Polykapillare.....	49
5.6	Federndes Druckstück.....	49
5.7	Foto bei positionierter Probe.....	50
5.8	Kammer, offen mit allen Einbauten.....	51
5.9	Aufbau mit Kammer im fertig montierten Zustand	53
5.10	Vakuumkammer bei der Analyse der Saliera.....	53
6.1	Schematischer Aufbau zur Dosisbestimmung	55
6.2	Knife edge scan der Polykapillare im Arbeitsabstand	57
6.3	Bronzestatue „Pferd“	58
6.4	Spektr. Pferd Luft-Vakuum	58
6.5	Spektr. Luft-Vakuum von Bronze Nr.7	61
6.6	Spektrum Soil	62
6.7	Ägyptische Stele AES 5073.....	63
6.8	Spektrum Ägyptische Stele - Grundierung (Messpunkt 11)	64
6.9	Spektrum Ägyptische Stele - blauer Bereich (Messpunkt 1).....	65
6.10	Spektrum Ägyptische Stele - Kittung blau (Messpunkt 10)	65
6.11	Spektrum Ägyptische Stele - grüner Bereich (Messpunkt 5)	66
6.12	Spektrum Ägyptische Stele - roter Bereich (Messpunkt 6)	66
6.13	Spektrum Ägyptische Stele - oranger Bereich (Messpunkt 7)	67
6.14	Spektrum Ägyptische Stele - roter Bereich (Messpunkt 8)	67
6.15	Spektrum Ägyptische Stele - Kittung rot (Messpunkt 9).....	68
6.16	Spektrum Ägyptische Stele - oranger Bereich (Messpunkt 12)	68
6.17	Orientalischer Sattel HJRK C142	69
6.18	Spektrum Orientalischer Sattel (Messpunkt 15)	71
6.19	Spektrum Orientalischer Sattel (Messpunkt 17)	71
6.20	Spektrum Orientalischer Sattel (Messpunkt 19)	72
6.21	Spektrum Orientalischer Sattel (Messpunkt 23)	73
6.22	Spektrum Orientalischer Sattel (Messpunkt 25)	73
6.23	Spektrum Orientalischer Sattel (Messpunkt 26)	74
6.24	Spektrum Orientalischer Sattel (Messpunkt 28)	74
6.25	Spektrum Orientalischer Sattel (Messpunkt 30)	75

Tabellen

2.1	Gegenüberstellung Siegbahn- und IUPAC-Nomenklatur.....	12
4.1	Charakteristische Daten der (791-01) - Polykapillare	40
6.1	Messungen zur Dosisbestimmung.....	56
6.2	Ergebnisse der Messung der 8 Bronzeproben	60-61
6.3	Referenzwerte Soil7	62
6.4	Detection-limits Soil7	62
6.5	Messpunkte an der Ägyptischen Stele AEOS 5073.....	64
6.6	Messpunkte am orientalischen Sattel HJRK C142	69-70

B LITERATURVERZEICHNIS

Nobelpreis.org

Nobel Laureates in Physics [online].
Nobel Foundation, Sturegatan 14, SE-102 45 Stockholm, Sweden
http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/

Röntgen, W.C.

Über eine neue Art von Strahlen (Vorläufige Mitteilung).
Aus den Sitzungsberichten der Würzburger phys.-med. Gesellschaft.
Stahel'sche Verlagsanstalt - Kgl. Hof- und Universitäts-Verlag, 1895.

Siegbahn, M.

Spektroskopie der Röntgenstrahlen (2.Auflage)
Berlin: Springer 1931

Krieger, H.

Strahlenphysik, Dosimetrie und Strahlenschutz (4.Auflage)
Stuttgart: Teubner 1998

Dyson, N.A.

X-Rays in Atomic and Nuclear Physics. (2.Auflage)
Cambridge: Cambridge University Press 1990

IUPAC.org

Nomenclature System for X-ray Spectroscopy
IUPAC, 104 T.W.Alexander Drive, Building19, NC 27709, USA
<http://www.iupac.org/reports/V/spectro/partVIII.pdf>

Evans, R.D.

X-Ray Interactions, Radiation Dosimetry Vol. 1
New York: Academic Press 1968

AXIL

AXIL QXAS 3.5 – Utilities – X-ray Absorption Calculations - Plot
Bearbeitet am 22.5.2007 von Günter Buzanich

Görgl, R.

Dissertation TU-Wien 1995

Jenkins, R.

Quantitative X-Ray Spectrometry
New York : Marcel Dekker 1981

Fortgeschrittenenpraktikum

Röntgenfluoreszenzanalyse mit einem Silizium-Drift-Detektor
Halbleiterlabor der M.-Plank-Inst., Otto-Hahn-Ring 6, 81739 München, D
www.hll.mpg.de/Hauptnavigation/publications/2002/praktikum.pdf

KETEK

Ketek GmbH, Hofer Straße 3, 81737 München, D

<http://www.ketek.net/>

Oxford

Oxford Instruments Inc., 360 El Pueblo Rd., CA 95066 Scotts Valley, USA

<http://www.oxfordxtg.com/>

XOS

XOS Inc., 15 Tech Valley Drive, East Greenbush, N.Y. 12061, USA

<http://www.xos.com>

C DANKSAGUNG

Zuerst möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich in all den Jahren meines Studiums vorbehaltlos unterstützt haben und mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Prof. Peter Wobrauschek, für die sehr interessante experimentelle Aufgabenstellung, die stetige Unterstützung bei meiner Tätigkeit und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Weiters möchte ich mich auch bei Frau Prof. Christina Strelt für ihre Hilfsbereitschaft bei Diskussion und Lösung von Problemen bedanken.

Ebenso danke ich allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Röntgenanalytik des Atom institutes für die stetige Diskussionsbereitschaft.

Ein besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern der Instrumentation Unit der Agency's Laboratories Seibersdorf, insbesondere den Herren A. Markowicz, D. Wegrzynek, E. Chinea-Cano und S. Bamford, für ihre Hilfsbereitschaft bei der Lösung von Problemen und ihre tatkräftige Unterstützung bei Aufbau und Inbetriebnahme des Spektrometers. Sowie den Mitarbeitern der mechanischen Werkstätte der IAEA Laboratories Seibersdorf für die guten Ratschläge bei der Anpassung diverser Teile und ihre Unterstützung bei der Handhabung der Maschinen.

Weiters möchte ich mich beim Kunsthistorischen Museum Wien für das zur Verfügung stellen der Messergebnisse bedanken, im speziellen bei Frau Dr. Martina Griesser und Frau Dr. Katharina Uhlir für die Auswertung und Interpretation der Spektren.

Ein spezieller Dank gilt Herrn Thomas Stasny und Frau Brigitte Ohr, für die Auseinandersetzung mit der vorliegenden Arbeit und die Korrektur vieler Fehler.

ANHANG A-1

Generator

Oxford Instruments plc.

Power Supplies

50W, 50kV, 1mA High Voltage



Oxford Instrument's 50W regulated high voltage power supplies offer output voltages to 50kV and incorporate a filament supply which provides regulated current adjustable between 0.3A and 3.5A at 5.5V.

High voltage and filament current can be linearly ramped up. This series incorporates local and remote programming, monitoring, safety interlock, short-circuit, and overload protection.

Most x-ray tube failures occur due to a lack of adequate filament current protection. As such, we have carefully matched this power supply series to provide necessary filament protection to our x-ray tubes. By utilizing an integrated filament supply in conjunction with matched filament over-current protection, you can be assured maximum x-ray tube life.

Features

- For our grounded cathode x-ray tubes
- Compact high power
- 0.05% emission current regulation
- Remote and local emission control
- Adjustable filament current
- Safety interlock
- Overvoltage and short circuit protection

Specifications

Input Voltage	24V $\pm$ 10%
Voltage Control	Local: via internal multi-turn potentiometer Remote: via external voltage source 0—10V (Accuracy $\pm$ 1%, Input impedance 10M Ω)
Emission Control	Local: via internal multi-turn potentiometer Remote: via external voltage source 0—10V (Accuracy $\pm$ 1%, Input impedance 10M Ω)
Regulation	Line: $\pm$ 0.01% Load: $\pm$ 0.01%
Ripple	0.2%p-p (<1 kHz)
Stability	0.10%/8Hr for Voltage and Current
Temperature Coef.	0.01%/°C
Operating Temperature	0°C to + 40°C
Monitor Output	Voltage monitor: 0 to 10V Current monitor: 0 to 10V (Accuracy $\pm$ 1%, Output impedance 10M Ω)
I/O Connectors	Three Phoenix screw terminals and one 9-pin mini D-type connector for input, remote control, monitor output, filament and bias output
Interlock	Short to GND through a 12V lamp; HV/ON OPEN: HV/OFF
Protection	Over voltage, over current protection. Arc, short circuit.
Dimensions	240 x 83.5 x 140 mm

Note: These specifications are at the maximum rated output after a half hour warm-up period.

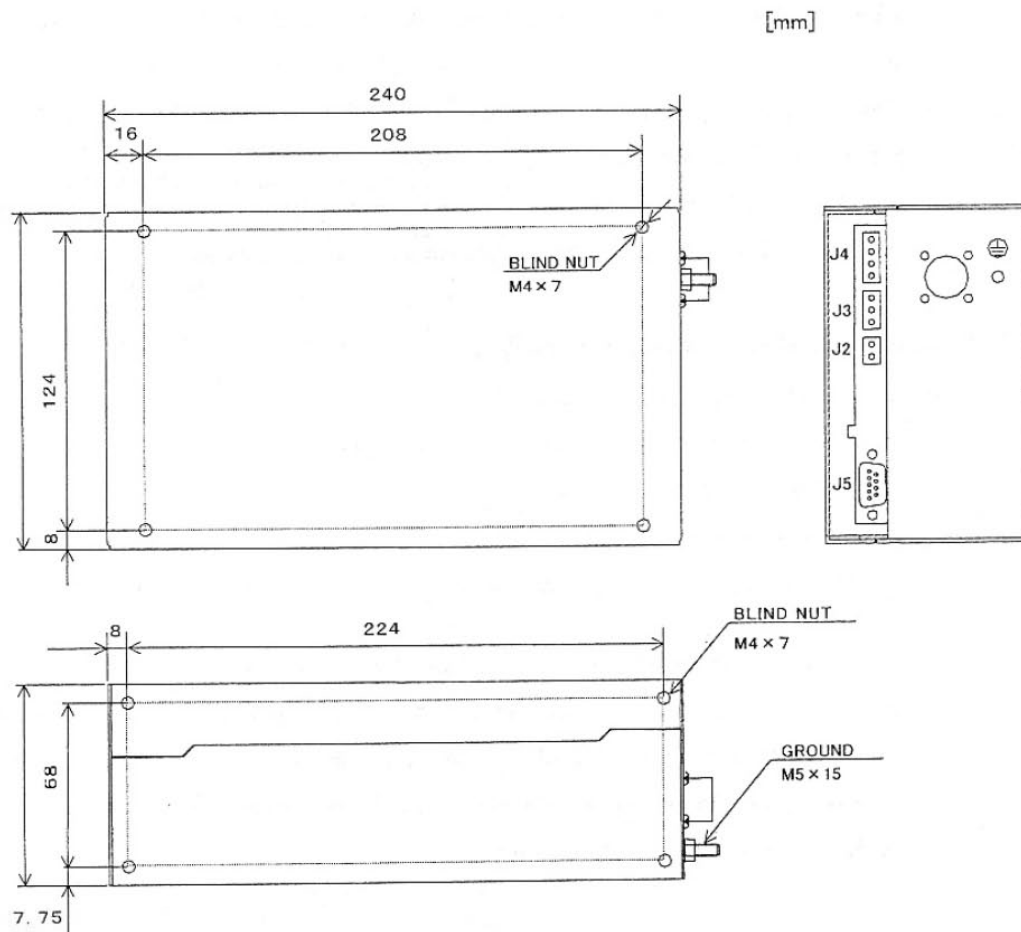
X-Ray Technology, Inc.
275 Technology Circle
Scotts Valley, CA 95066
Telephone (831) 438-5742
Fax (831) 438-5629

E-mail: sales@oxfordxtg.com Web site: www.oxfordxtg.com



Power Supplies

50W, 50kV, 1mA High Voltage



Pin Assignments

J1	HV	Output	J5	1	+10VDC Ref
J2	1	+24DC	2		N.C.
	2	Gnd	3		kV Prog Input
J3	1	Filament	4		RMT/LCL kV Prog Selector
	2	Filament return (gnd)	5		N.C.
J4	1	Monitor return (gnd)	6		mA Prog Input
	2	kV Monitor	7		RMT/LCL mA Prog Selector
	3	mA Monitor	8		N.C.
	4	Intlk	9		Gnd



ANHANG A-2

Röntgenröhre

Oxford Instruments plc.

Series 5000

Packaged x-ray tubes



Oxford Instruments' Series 5000 is a highly popular and proven side window x-ray tube. Currently in use for many industrial applications, the 5000 series features an electron gun assembly packaged in a stainless steel lead-lined tube with a choice of mounting flange. This provides x-ray shielding to 0.25mR/hr at 2 inches. The tube is filled with an Oxford Instruments' designed cooling oil that maximizes heat dissipation. The package can be supplied with a high voltage well connector or air excluding connector and a Triax connector for the filament supply. The tube is to be operated in a positive anode mode with the filament grounded. The standard exit window is 0.005 inch Be.



Specifications

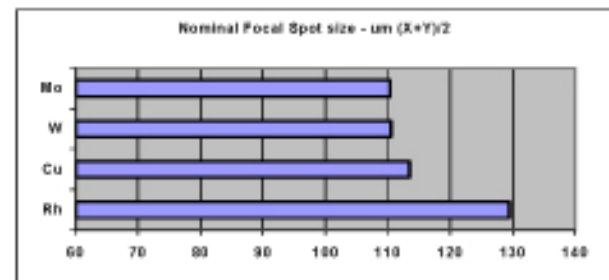
Anode current	0 to 1.0 mA
Anode (target) voltage	4kV to 50kV
Maximum power	50 watts continuous
Filament voltage	2.0V @ 50kV/1mA
Filament current	1.7 amps
Stability	0.2% over 4 hours
Focal spot size (nominal)*	110 μ m (W)
Anode material	W, Mo, Rh, others available
Exit window	Be: 125 μ m (75, 250 opt)
Dimensions	163.4 mm length by 69.8 mm diameter
Weight	4 lbs (1816 grams)
Cooling method	Forced air 150CFM
Maximum leakage	0.25mR/hr at 2 inches
Cone angle	25 degrees

X-Ray Technology, Inc.
275 Technology Circle
Scotts Valley, CA 95066
Telephone (931) 438-5742
Fax (931) 438-5629

*per IEC336, JISZ47045, NEMA XR5

E-mail: sales@oxfordxtg.com Web site: www.oxfordxtg.com

Minimum spot size by target choice (@ 50 W)



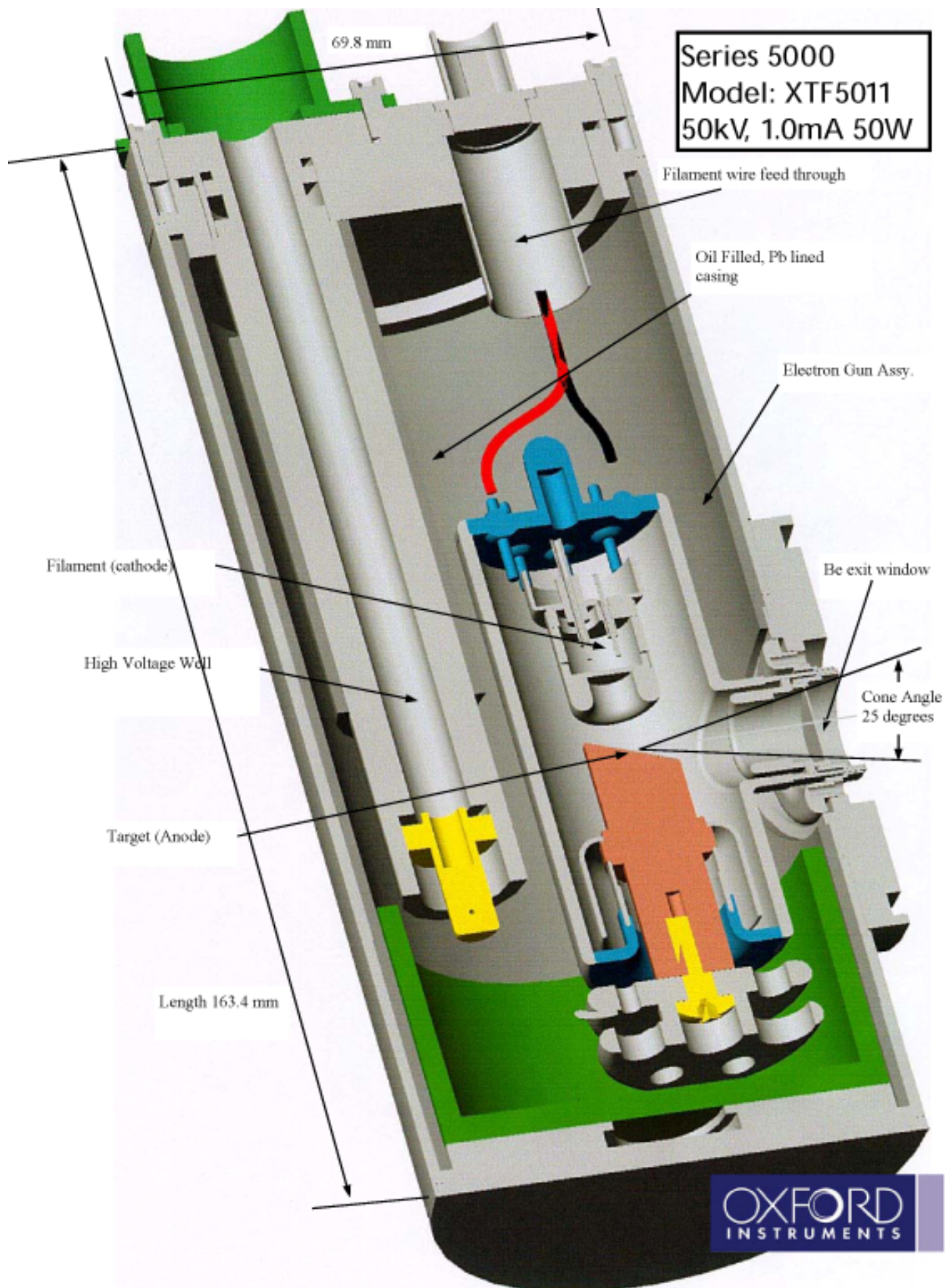
Price schedule (US\$)

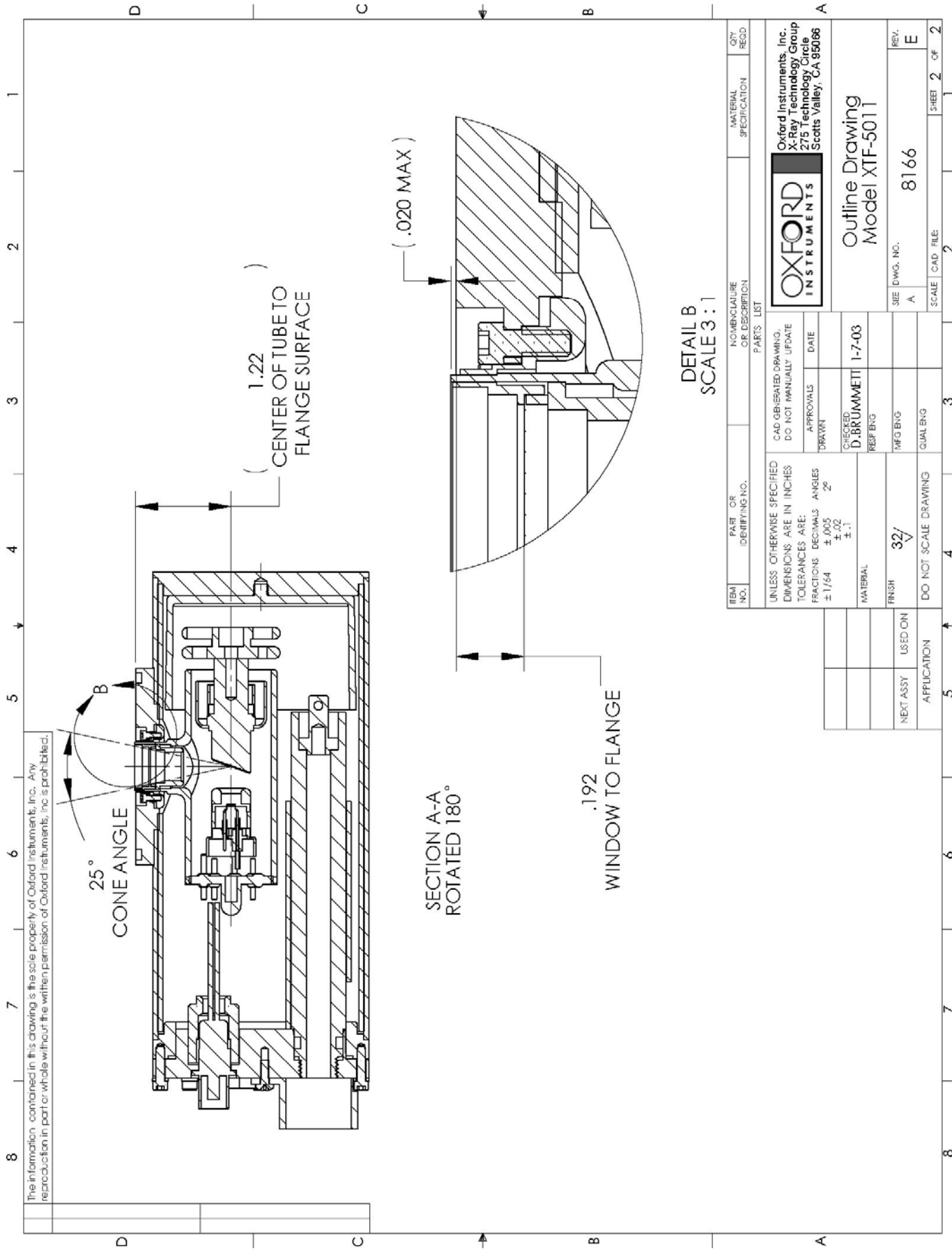
Qty	Qty	Qty	Qty	Qty	Qty
1-5	6 - 20	21-50	51-100	101-250	250+
\$3,399	\$2,963	\$2,782	\$2,618	\$2,456	\$2,290

Warning: This device produces radiation through the enclosure (<0.5mR/hr) as well as the exit port. Use only in a shielded apparatus.

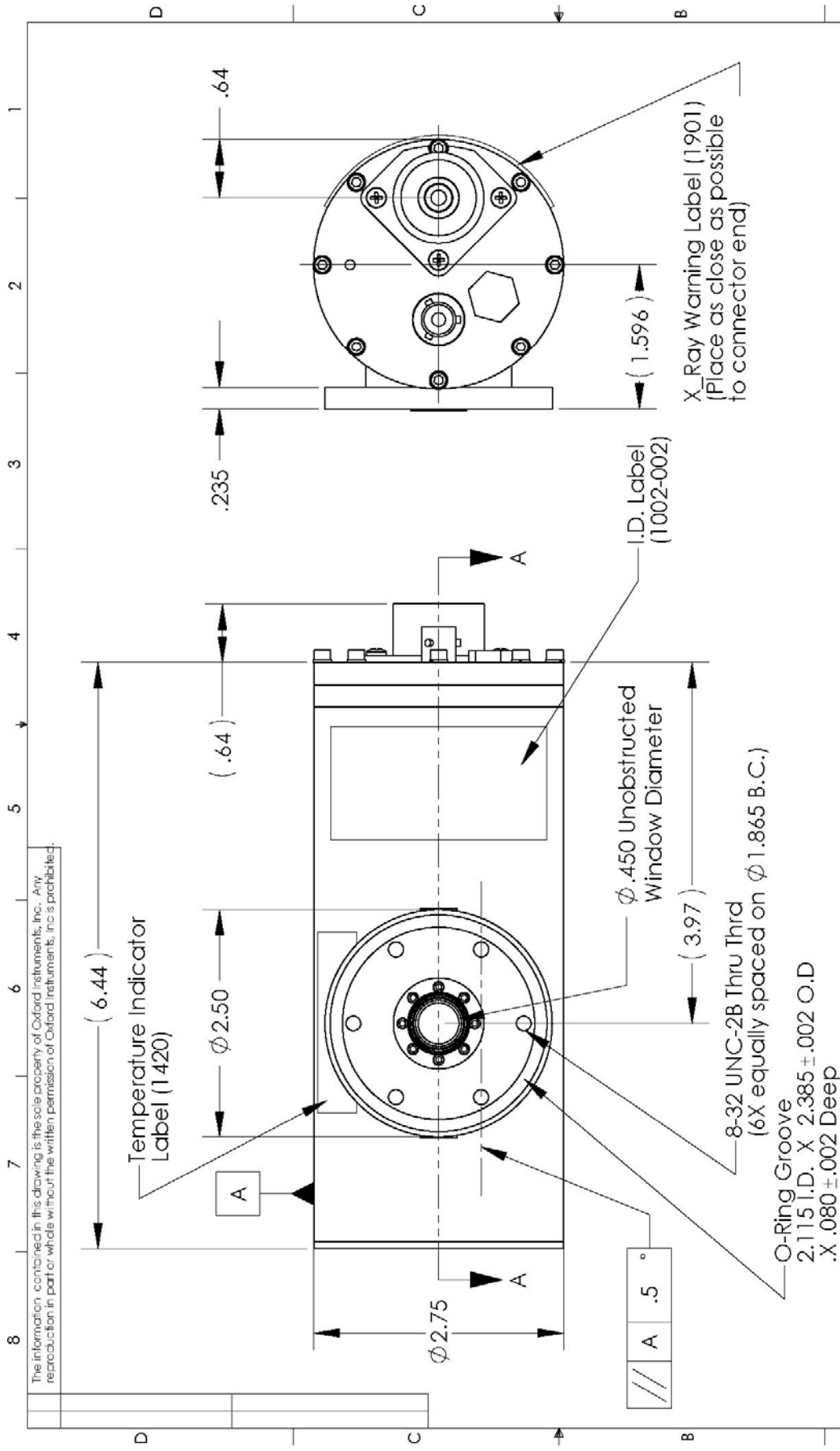
Maximum temperature not to exceed 55 degrees Celsius.







ITEM NO.	PART OR IDENTIFYING NO.	NOMENCLATURE OR DESCRIPTION	PARTS LIST	MATERIAL SPECIFICATION	QTY REQD
UNLESS OTHERWISE SPECIFIED DIMENSIONS ARE IN INCHES DO NOT MANUALLY UPDATE TOLERANCES ARE: FRACTIONS DECIMALS ANGLES ± 1/64 ± .005 ± .02 2° ± .1 ± .1					
CAD GENERATED DRAWING. DO NOT MANUALLY UPDATE APPROVALS DATE DRAWN CHECKED D. BRUMMETT 1-7-03 REEF ENG MFG ENG QUAL ENG MATERIAL FINISH 32/ USED ON NEXT ASSY APPLICATION DO NOT SCALE DRAWING					
OXFORD INSTRUMENTS Oxford Instruments, Inc. X-Ray Technology Group 275 Technology Circle Scotts Valley, CA 95068					
Outline Drawing Model XTF-5011 SEE DWG. NO. 8166 REV. E					
SCALE CAD FILE SHEET 2 OF 2					



Notes:
 1. Use an AS568A-139 O-ring in mounting plate groove.

ITEM NO.	PART OR IDENTIFYING NO.	NOMENCLATURE OR DESCRIPTION	MATERIAL SPECIFICATION	QTY REQD
PARTS LIST				
UNLESS OTHERWISE SPECIFIED DIMENSIONS ARE IN INCHES				
TOLERANCES ARE:				
FRACTIONS	DECIMALS	ANGLES	DATE	APPROVALS
± 1/64	± .005	2°	9-10-99	M. Munson
± .02	± .1		CHECKED	D. BRUMMETT
MATERIAL	FINISH	DO NOT SCALE DRAWING	REF ENG	INFO ENG
NEXT ASSY	USED ON	APPLICATION	SCALE	REV.
			A	8166
			1	E
			2	
			3	
			4	
			5	
			6	
			7	
			8	
			9	
			10	
			11	
			12	
			13	
			14	
			15	
			16	
			17	
			18	
			19	
			20	
			21	
			22	
			23	
			24	
			25	
			26	
			27	
			28	
			29	
			30	
			31	
			32	
			33	
			34	
			35	
			36	
			37	
			38	
			39	
			40	
			41	
			42	
			43	
			44	
			45	
			46	
			47	
			48	
			49	
			50	
			51	
			52	
			53	
			54	
			55	
			56	
			57	
			58	
			59	
			60	
			61	
			62	
			63	
			64	
			65	
			66	
			67	
			68	
			69	
			70	
			71	
			72	
			73	
			74	
			75	
			76	
			77	
			78	
			79	
			80	
			81	
			82	
			83	
			84	
			85	
			86	
			87	
			88	
			89	
			90	
			91	
			92	
			93	
			94	
			95	
			96	
			97	
			98	
			99	
			100	

OXFORD
 Oxford Instruments, Inc.
 X-Ray Technology Group
 275 Technology Circle
 Santa Clara, CA 95066

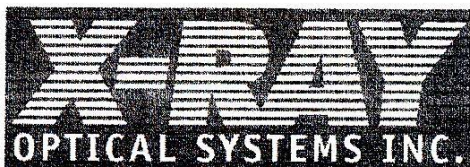
Outline Drawing
 Model XTF-5011

SIZE DWG. NO. 8166
 REV. E
 SCALE CAD FILE
 SHEET 1 OF 2

ANHANG A-3

Polykapillare

X-Ray Optical Systems Inc.



Serial No.: 791-01

Date: 6/9/00

X-Ray Focusing Optic Test Report

Input focal distance from enclosure end	77.5 mm	Source to sample distance	150 mm
Input focal point width (FWHM)		Output focal spot size (FWHM)	
@ 17.5 keV (MoK α)	0.39 mm	@ 17.5 keV (MoK α)	$\leq 30 \mu\text{m}$
@ 8.0 keV (Cu K α)	0.47 mm	@ 8.0 keV (Cu K α)	$\leq 55 \mu\text{m}$
Enclosure length	66.8 mm	Flux gain over pinhole apertures	
diameter	8 mm	@ MoK α (50 μm)	111 x
		@ CuK α (100 μm)	190 x
Output focal distance from enclosure end	5.7 mm		

* Flux gain is the ratio of x-ray flux obtained using the polycapillary optic to that obtained without the optic. The flux is acquired at the optic focus through a pinhole of specified diameter. The flux gain is for an x-ray source size of 0.25 mm x 0.45 mm.

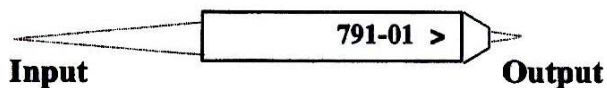


Figure 2: Physical orientation of optic within enclosure.

PO No: <u>Demo</u>
Job No: <u>500183</u>
Customer Part No: <u>Demo</u>

Note: The data was obtained using a point source 5 μm in diameter. The specific results obtained with the optic will vary depending upon the source dimensions and its orientation.

Approved by: Caiyun Chen

30 Corporate Circle, Albany NY 12203
Phone: (518) 464-3334 Fax: (518) 464-3335

Email: pbly@xos.com
Visit us at: www.xos.com

Covered by one or more US patents 5,192,869; 5,497,008 other foreign patents pending

ANHANG B-1

Getriebemotor

Igarashi Motoren GmbH.

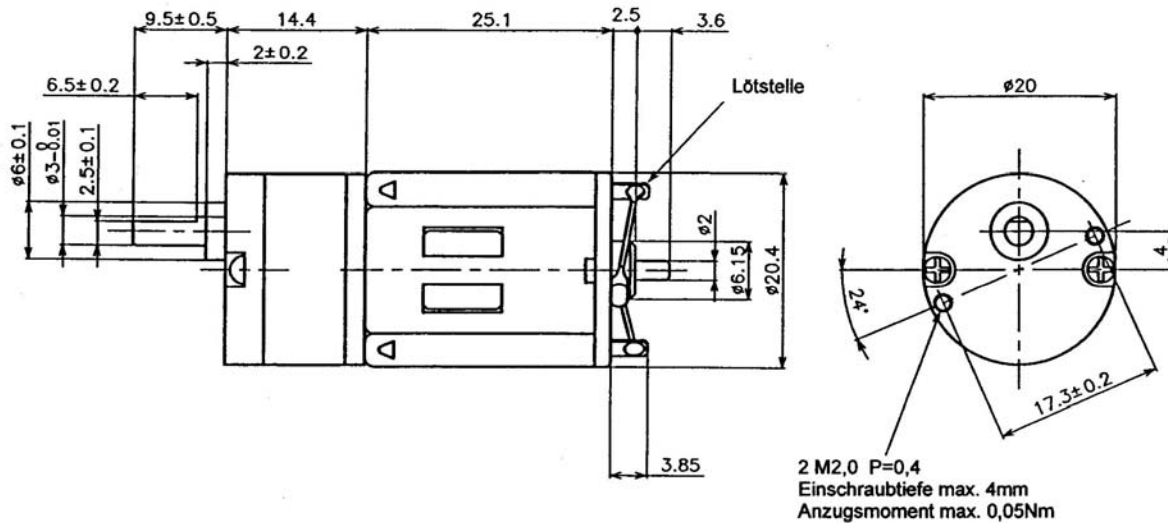
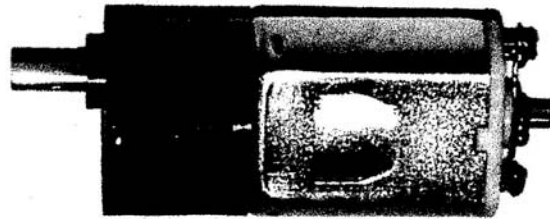


IGARASHI
MOTOREN GMBH.

Steinbacher Straße 47-51
90559 Burgthann / Germany
Phone: +49 (0) 9188 9405-0
Telefax: +49 (0) 9188 9405-55
info@igarashi.de
http://www.igarashi.de
VAT: DE 133557008

DC - GETRIEBEMOTOR LAGERPROGRAMM 20GN152025-330-xxx

- DC Permanentmagnetmotor
- Stirnradgetriebe Typ 20G
- 12 Volt Motor: zulässig 4 - 12 Volt
- Vorentstört durch Kondensator
- Maximale Radiallast 2,5N
bei 5mm Abstand vom Flansch
- Maximale Axiallast 2N
- Maximales Axialspiel 0,5mm
- Gewicht 30g



Technische Daten

MOTOR- GETRIEBE Typ	NENN SPANNUNG Volt DC	GETRIEBE ÜBERSETZUNG i	LEERLAUF DREHZAHL 1 / min	DAUERBETRIEB BEI MAXIMALEM WIRKUNGSGRAD			GETRIEBE DREHMOMENT maximal mNm
				DREHZAHL 1 / min	STROM A	DREHMOMENT mNm	
330-050	12	50	200	175	0,13	30	90
330-150	12	150	67	60	0,11	60	180
330-380	12	380	25	23	0,08	60	180



CONRAD/D

CHARACTERISTIC CURVES

MODEL NO. 20GN152025-330-GH

CURVE NO. C-99-175

WINDING SPEC. 009-330-3 (A = 0°)

SR. NO. P0 3642

VOLTAGE DC 12 V ROTATION CW, CCW

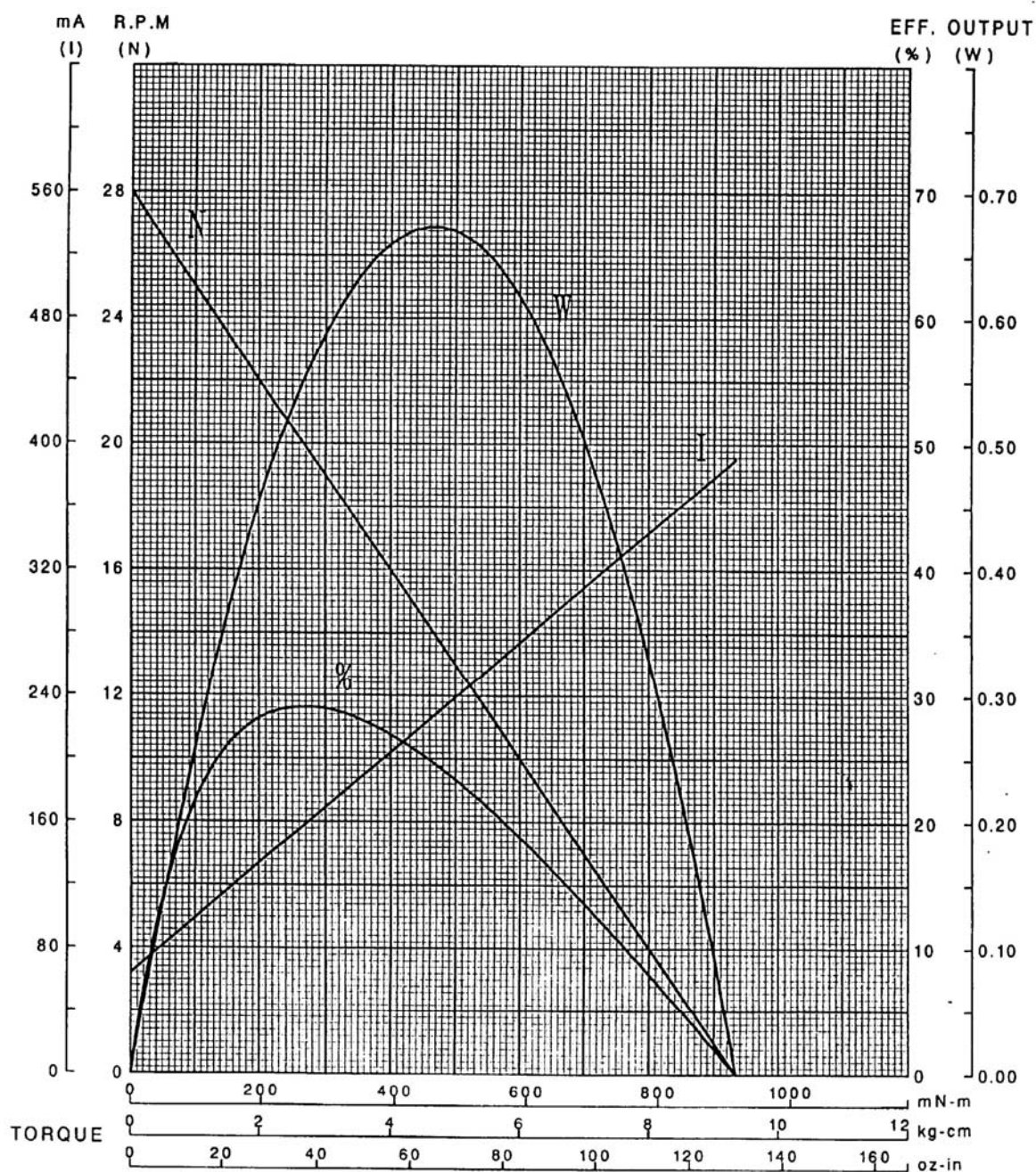
DATE 14 JUN. 1999

AT NO LOAD: RPM

TESTED BY M. MIZUNO.

AT RATED LOAD: RPM

GEAR RATIO 1:384



IGARASHI ELECTRIC WORKS, LTD.
KAWASAKI JAPAN

ANHANG B-2

Rutschkupplung

Mentor



Sicherheitsrutschkupplungen

Safety Friction Clutches Limiteurs de couple

Rutsch-Kupplung (Standardausführung)

Diese Spezialkupplung ist auf beliebige Übertragungsdrehmomente bis maximal 50 Ncm einstellbar.

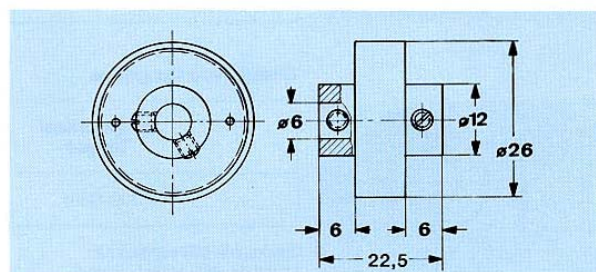
Werkstoff: Alu-eloxiert.



Friction Clutch (standard type)

This special-purpose clutch can be set to any desired transmission torque up to a maximum of 50 Ncm.

Material: Alu-anodised



Gewicht Weight	Art.-Nr.
17 gr.	716
einstellbar (Schlüssel Art.-Nr. 716.9) adjustable (Art.-Nr. for wrench: 716.9)	

ANHANG B-3

CMOS Farbkamera

Conrad Elektronik GmbH.

Weitere Unterlagen sind leider nicht erhältlich!

Miniature Color Camera Standard Resolution

C-Cam8, a CMOS type video camera, is specially designed for the cost sensitive consumer electronics application.

Features:

Small size : 22x22x28mm
Built-in lens with IR filter
Full resolution 365Kpixels
5V operation
Low power consumption
Direct connect to standard video monitor
Auto exposure control
Back light compensation
Gamma correction - 0.45/1.0
Auto gain control - 18dB
Auto black level calibration
Auto white balance



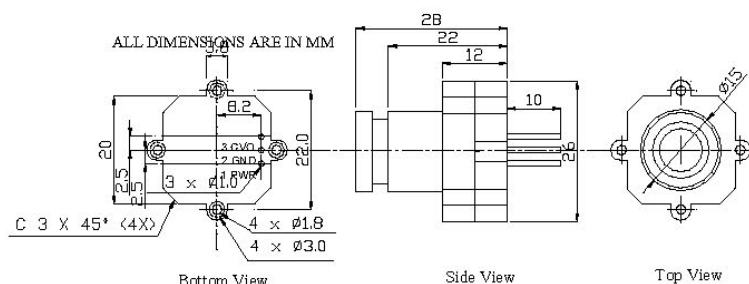
Specification

Imager	1/3" CMOS imager sensor
Scanning	2:1 Interlace
Shutter	1/60 to 1/1,5000 sec
Video Output	1V p-p composite video (75Ω)
Picture Element	PAL: 628(H) x 582(V) NTSC: 510(H) x 492(V)
Effective image area	5.78mm x 4.19mm
Resolution	340TV lines
S/N Ratio	>48dB (AGC on)
Fixed pattern noise	<0.03%Vp-p
Dark Current	<0.2nA/cm ²
Dynamic Range	>72dB
Operation Voltage	5 VDC± 0.5V
Operating Current	10mA (no load)
Lens	f6.0mm F1.6 FOV 51° x 43°

Application Example

- Visual Door Phone
- Baby Monitor
- Security and Surveillance System
- Machine Vision
- Process Control
- Car Rear Viewer
- Toys

Mechanical Dimension Betriebstemperatur/operation temp: 0 bis/to 40 Grad/degree



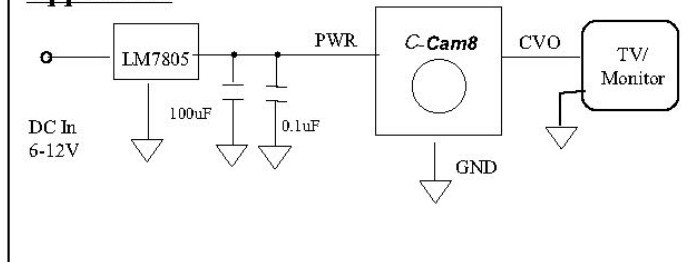
Pin Description

- | | |
|--------|---|
| 1. PWR | Power Supply, DC5V± 0.5V |
| 2. GND | Power Supply Ground |
| 3. CVO | Composite Video Out, direct connect to monitor. |

Lichtempfindlichkeit: 0,5 Lux.

Normales Tageslicht ist ausreichend.

Application



ANHANG B-4

Laser

Edmund Optics Inc.

Specification Table

Output Power	0.9mW $\pm$ 10%, 3mW $\pm$ 10%
Wavelength	635nm $\pm$ 5nm, 655nm $\pm$ 5nm
Power Stability	<3%
Wavelength Stability	0.2nm/°C
Focus Range	50mm to infinity (focusing tool included)
Beam Size at Aperture	3mm x 1mm
Beam Size at Nearest Focus	<50 μ m
Beam Divergence	<0.5mrad
Astigmatism	<10 μ m
Pointing Accuracy (Beam Position)	<25mrad
Pointing Stability	<0.05mrad/°C
Operating Temperature	635nm: -10°C to 50°C (14°F to 122°F) 655nm: -10°C to 60°C (14°F to 140°F)
Storage Temperature	-40°C to 85°C (-40°F to 185°F)
Operating Lifetime	635nm: MTTF at 25°C >40,000 hours 655nm: MTTF at 25°C >60,000 hours
Power Requirement	3 to 6V DC
Operating Current	30 to 70mA, model dependent
Housing Size	7mm Dia. x 25mm L
Mass	5g
Electrical Leads	200mm L, red (+), black (-), case (+)

ANHANG C

Dosismessungen

IAEA Laboratories Seibersdorf

DOSE RATE MEASUREMENTS OF X-RAY APPARATUS

ROOM LE 31

1. Survey information

Date: 12 October, 2005

Apparatus tested: Agency's laboratory set-up portable X-ray machine for fluorescent analysis of paintings and coins. Designed according to request from *Austrian National Museum of Art*. Tested X-ray tube produced by Oxfords Instruments Inc., maximum power 50W, maximum voltage 50 kV.

Measured by: J.Hunt and T. Benesch.

Equipment used: Ionisation chamber RAD-ION made by Rotem Industries Ltd.;

IAEA number 20950, calibrated on the 2005-10-07.

Energy rate: energy dependence less than 20% between 20 keV- 1.3 MeV;

Dose rate: 1 μ Sv/hour -500 mSv/hour

Measurement condition: Maximal voltage applied to the tube 50 kV, maximum current of the tube was 1 mA. The measurements were made with a thin plastic disc representing the sample. Two types of collimator were used: a "capillar lens" and an ordinary collimator.

2. Description of the equipment

The XRF equipment is composed of an X-ray tube, a collimating system enclosed in a vacuum chamber, and a detector. The beam is open so that the system may be used for analysing large objects. For a general view of the equipment, see the Figure 1 on the next page. A disc shaped object is seen in the sample holder in front of the vacuum chamber. The vacuum chamber is in the front and the detector is behind this chamber. An improvised lead shield of approximately 0.5 mm can be placed around the sample holder to shield the beam.

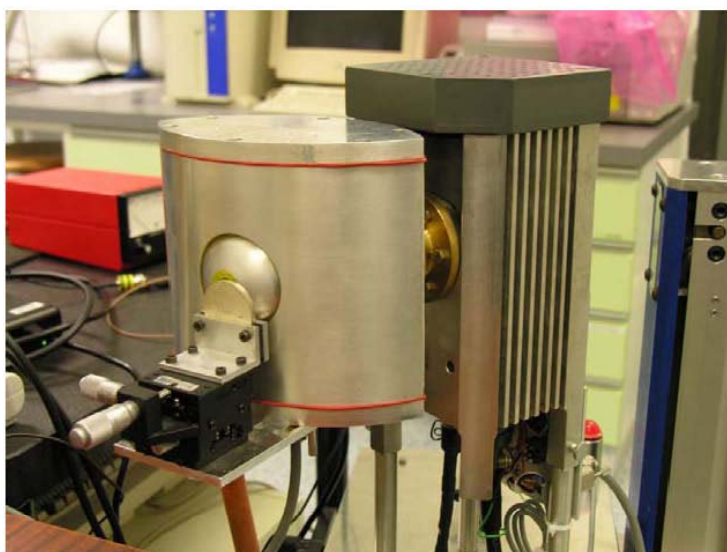


Figure 1: the XRF equipment

3. Dose rate measurements

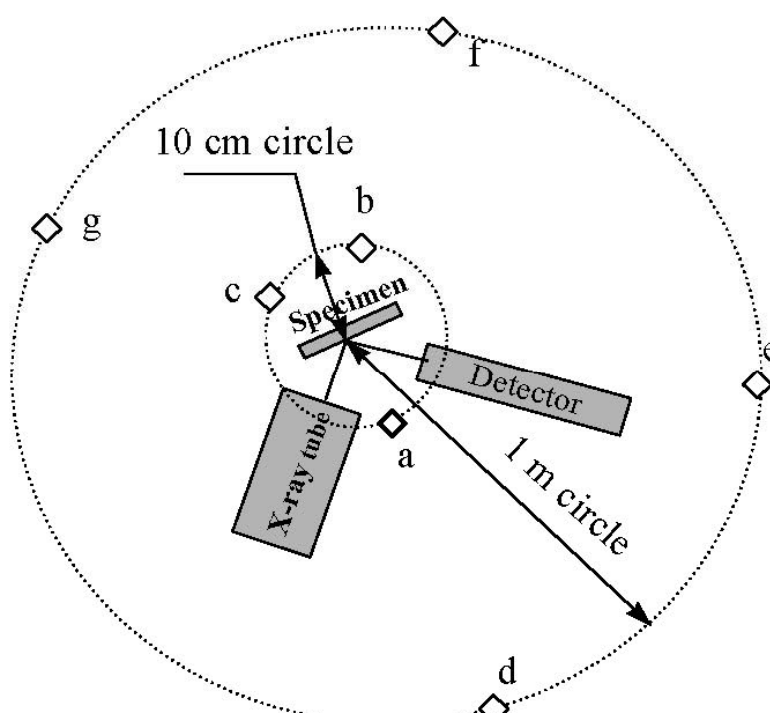


Table 1: Results of the dose rate measurements:

Measurement point	Dose rate $\mu\text{Sv/h}$ With collimator	Dose rate $\mu\text{Sv/h}$ With capillary lens	Dose rate $\mu\text{Sv/h}$ With lead shielding
a	< 1	< 1	< 1
b ¹	2300	900	- ²
c	6	2	- ²
d	< 1	< 1	< 1
e	< 1	< 1	< 1
f ¹	1500	300	< 1
g	< 1	< 1	< 1

¹in beam

²no access for ionisation chamber

4. Safety recommendations

The following minimum recommendations are required for the radiation protection requirements of the portable XRF equipment.

1. The operator shall be a radiation protection worker and use a personal and extremity dosimeter. The operator shall know about the question of high dose rates at the sample position and in the collimated beam.
2. The working of the X-ray beam is warned by a red light. Under no circumstances should the operator change the position of the sample or change the sample while the beam is on.
3. No person shall be able to pass through the primary beam. The primary beam should always be directed to an adequate shielding, such as a wall. When possible, the lead shielding shall be used.
4. A controlled area with distance of 1.5 meters should be marked around the equipment while in operation. During operation, the operator should maintain at least 1 meter from the equipment and shall stay outside the collimated beam. The sign "Vorsicht Strahlung" together with the trefoil radiation sign shall be affixed on the boundary of the controlled area.

5. The X-ray tube casing should be marked indicating the model, serial number and maximum high voltage.
6. A log book should be kept with the relevant operational parameters.

John Hunt, Tobias Benesch
PPSS/ORPU,
Seibersdorf, 2005-10-18.

ANHANG D

Dünnschichtproben

Micromatter Co.

STANDARDS ORDERING INFORMATION

Orders for **MICROMATTER** x-ray fluorescence calibration standards must specify the following:

1) BACKING MATERIAL AND THICKNESS OPTIONS:

- a) 25, 37 or 47mm diameter Nuclepore Polycarbonate Aerosol Membranes (0.4 micron pore size approximately 1mg/cm² thick).
- b) 2.5, 3.5 or 6.3 micron thick Mylar polyester film (6.3 micron = approx. 1mg/cm² thick).
- c) Other backings by specific inquiry only.
- d) **Add 10% to price for 2.5 and 3.5 micron Mylar backed standards.**

2) MOUNTING OPTIONS

- a) **MICROMATTER** 2" x 2" (5cm x 5cm) polystyrene mounts with circular apertures to accommodate 25, 37, and 47mm dia. backings. Open areas are 23, 32 and 42mm dia. respectively.
- b) Acrylic rings with nominal O.D.s of 25, 32, 36 or 47mm and nominal I.D.s of 19, 25, 29 or 39mm respectively. Thickness is approx. 1.5mm.
- c) User supplied mounts.
- d) Unmounted and shipped in covered plastic dishes (not recommended as many are curled due to stresses and require special handling).
- e) **Add 10% to price for 47mm rings and 2" x 2" mounts with 41mm open area.**

3) ELEMENTS OF INTEREST FROM LIST OF AVAILABLE STANDARDS

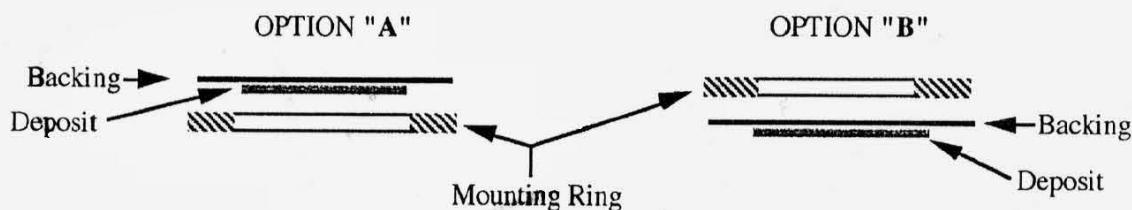
For those elements with more than one compound listed, a choice must be specified, or **MICROMATTER** will make the choice.

4) THICKNESS OF DEPOSIT

Our normal thickness is 50 µg/cm² nominal. Thicker and thinner deposits may be available but must be individually quoted. Standards are fabricated to ±20% of the specified thickness with the actual thickness determined to ±5% where possible.

5) SPECIAL MOUNTING AND OTHER INSTRUCTIONS

For acrylic ring mounts, the direction the deposit faces must be clearly specified. We prefer mounting with the deposit facing the ring (option "A" below) to protect it from abrasion. The 2"x 2" mounts are symmetric about the plane of the backing and therefore need no specification.



MICROMATTER CO.
18218 - 18TH AVE. NW
ARLINGTON, WA 98223
USA

TEL: (360) 652-2574
FAX: (360) 654-0874
e-mail: jheagney@micromatter.com



XRF CALIBRATION STANDARD CERTIFICATION

STANDARD SILICON AS SiOSERIAL NUMBER 15387AREAL DENSITY COMPOUND 45.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as SiO

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD SULFUR AS CuS_xSERIAL NUMBER 15388AREAL DENSITY COMPOUND 51.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as CuS_xAREAL DENSITY ELEMENT 1 11.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 - \text{S}$ ELEMENT 2 39.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 - \text{Cu}$ STANDARD POTASSIUM OR IODINE AS KISERIAL NUMBER 15389AREAL DENSITY COMPOUND 44.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as KI

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD CALCIUM AS CaF₂SERIAL NUMBER 15390AREAL DENSITY COMPOUND 45.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as CaF₂

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD TITANIUM AS Ti METALSERIAL NUMBER 15391AREAL DENSITY COMPOUND 40.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as Ti

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD VANADIUM AS V METALSERIAL NUMBER 15392AREAL DENSITY COMPOUND 42.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as V

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD CHROMIUM AS Cr METALSERIAL NUMBER 15393AREAL DENSITY COMPOUND 45.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as Cr

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

BACKING MATERIAL 2.5 micron MylarMOUNT 47mm O.D., 39mm I.D. acrylic ringsOTHER INFORMATION Deposit sides face towards the rings

PREPARER'S SIGNATURE

DATE Jan. 11, 2005CUSTOMER IAEA LABORATORY SEIBERSDORFPURCHASE ORDER NUMBER 2004-6645-1 SEIBPURCHASE ORDER DATE JAN. 11, 2005

MICROMATTER
18218 -18th AVE. NW
ARLINGTON, WA 98223 U.S.A.

TEL: (360) 652-2574
FAX: (360) 654-0874
Email: jheagney@micromatter.com



XRF CALIBRATION STANDARD CERTIFICATION

STANDARD MANGANESE AS Mn METAL
 SERIAL NUMBER 15394
 AREAL DENSITY COMPOUND 38.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as Mn
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD IRON AS Fe METAL
 SERIAL NUMBER 15395
 AREAL DENSITY COMPOUND 50.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as Fe
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD COBALT AS Co METAL
 SERIAL NUMBER 15396
 AREAL DENSITY COMPOUND 42.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as Co
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD NICKEL AS Ni METAL
 SERIAL NUMBER 15397
 AREAL DENSITY COMPOUND 41.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as Ni
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD COPPER AS Cu METAL
 SERIAL NUMBER 15398
 AREAL DENSITY COMPOUND 45.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as Cu
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD GERMANIUM AS Ge METAL
 SERIAL NUMBER 15399
 AREAL DENSITY COMPOUND 43.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as Ge
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD STRONTIUM AS SrF₂
 SERIAL NUMBER 15400
 AREAL DENSITY COMPOUND 47.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as SrF₂
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

BACKING MATERIAL 2.5 micron Mylar
 MOUNT 47mm O.D., 39mm I.D. acrylic rings
 OTHER INFORMATION Deposit sides face towards the rings

PREPARER'S SIGNATURE *Jeanne M. Heagney*
 DATE Jan. 11, 2005

CUSTOMER IAEA LABORATORY SEIBERSDORF
 PURCHASE ORDER NUMBER 2004-6645-1 SEIB
 PURCHASE ORDER DATE JAN. 11, 2005

MICROMATTER
 18218 -18th AVE. NW
 ARLINGTON, WA 98223 U.S.A.

TEL: (360) 652-2574
 FAX: (360) 654-0874
 Email: jheagney@micromatter.com



XRF CALIBRATION STANDARD CERTIFICATION

STANDARD YTTRIUM AS YF₃
 SERIAL NUMBER 15401
 AREAL DENSITY COMPOUND 48.8 µg/cm² ± 5% as YF₃
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD SILVER AS Ag METAL
 SERIAL NUMBER 15402
 AREAL DENSITY COMPOUND 46.2 µg/cm² ± 5% as Ag
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD BARIUM AS BaF₂
 SERIAL NUMBER 15403
 AREAL DENSITY COMPOUND 46.8 µg/cm² ± 5% as BaF₂
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD CERIUM AS CeF₃
 SERIAL NUMBER 15404
 AREAL DENSITY COMPOUND 50.4 µg/cm² ± 5% as CeF₃
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD NEODYMIUM AS NdF₃
 SERIAL NUMBER 15405
 AREAL DENSITY COMPOUND 48.2 µg/cm² ± 5% as NdF₃
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD TUNGSTEN AS WO₃
 SERIAL NUMBER 15406
 AREAL DENSITY COMPOUND 47.1 µg/cm² ± 5% as WO₃
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD GOLD AS Au METAL
 SERIAL NUMBER 15407
 AREAL DENSITY COMPOUND 45.9 µg/cm² ± 5% as Au
 AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

BACKING MATERIAL 2.5 micron Mylar
 MOUNT 47mm O.D., 39mm I.D. acrylic rings
 OTHER INFORMATION Deposit sides face towards the rings

PREPARER'S SIGNATURE *Deanne M. Heagney*
 DATE Jan. 11, 2005

CUSTOMER IAEA LABORATORY SEIBERSDORF
 PURCHASE ORDER NUMBER 2004-6645-1 SEIB
 PURCHASE ORDER DATE JAN. 11, 2005

MICROMATTER
 18218 -18th AVE. NW
 ARLINGTON, WA 98223 U.S.A.

TEL: (360) 652-2574
 FAX: (360) 654-0874
 Email: jheagney@micromatter.com



XRF CALIBRATION STANDARD CERTIFICATION

STANDARD LEAD AS Pb METALSERIAL NUMBER 15408AREAL DENSITY COMPOUND 51.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as Pb

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD THORIUM AS ThF₄ (RADIOACTIVE)SERIAL NUMBER 15409AREAL DENSITY COMPOUND 46.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as ThF₄

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD URANIUM AS UF₄ (RADIOACTIVE)SERIAL NUMBER 15410AREAL DENSITY COMPOUND 50.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$ as UF₄

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD _____

SERIAL NUMBER _____

AREAL DENSITY COMPOUND _____

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD _____

SERIAL NUMBER _____

AREAL DENSITY COMPOUND _____

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD _____

SERIAL NUMBER _____

AREAL DENSITY COMPOUND _____

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

STANDARD _____

SERIAL NUMBER _____

AREAL DENSITY COMPOUND _____

AREAL DENSITY ELEMENT 1 _____ ELEMENT 2 _____

BACKING MATERIAL 2.5 micron MylarMOUNT 47mm O.D., 39mm I.D. acrylic ringsOTHER INFORMATION Deposit sides face towards the ringsPREPARER'S SIGNATURE *Joanne M. Heagney*DATE Jan. 11, 2005CUSTOMER IAEA LABORATORY SEIBERSDORFPURCHASE ORDER NUMBER 2004-6645-1 SEIBPURCHASE ORDER DATE JAN. 11, 2005

MICROMATTER
18218 -18th AVE. NW
ARLINGTON, WA 98223 U.S.A.

TEL: (360) 652-2574
FAX: (360) 654-0874
Email: jheagney@micromatter.com

ANHANG E

Report Eureka

IAEA und ATI

BRONZEART

REPORT EUREKA PROJECT PERIOD 2002/2003

In the kick off meeting held in Bologna in Feb 2002 some ideas regarding the nondestructive analysis of bronzes were discussed. Two main goals were described,

1. law enforced change of the classical bronze alloy composition regarding Pb
2. design of a portable EDXRF instrument for the “on the spot” analysis of art work

As a starting information and according to the decisions made during the interesting and fruitful Bologna meeting, information is given about the available equipment of the x-ray group of the Atominstitut Vienna.

1. x-ray spectrometers

1.1 energy dispersive spectrometer Tracor TN 5000.

This spectrometer uses a Rh anode low power tube and a Si(Li) detector resolution 150eV @ 5.9keV together with a sample changer for max 10 disc like samples of 30 mm diameter it is a reliable analyzer in conventional excitation geometry. In bronze alloys the expected detection limits are 0.01 % (other metals) to 0.1 % (Al) depending on the element. Accuracy for major elements is high. This spectrometer is typically for routine analysis and has large throughput and works fully automatic after calibration. Detectable elements from Na to U. Simultaneous detection of all elements present in the sample estimated time 100s – 1000s.

This is our classical spectrometer for analysis of samples of all kinds: solids, powders, pellets and liquids in a “spectrocup”

1.2 Microanalysis

This spectrometer allows spatial resolved elemental analysis and combines a poly-capillary system coupled to the x-ray tube source producing a spot of 50 micrometer size with an energy dispersive detector. This combination is forming a spectrometer where by scanning the surface of the sample the elemental distribution across the sample can be mapped.

Using a special detector with ultra thin window the analysis can be extended to light elements.

Thus C,N,O,F, can be determined in addition to the normally detectable ones from Na to U

This is our recent scientific development and represents most modern high power tubes x-ray optics and best ED detectors.

1.3 TXRF (total reflection fluorescence analysis)

These spectrometers allow the trace and ultra trace element analysis. The sample is placed after dissolution as a droplet of 5 – 20 microliters on the surface of a polished quartz reflector (for Si analysis plexiglass or other reflector materials are used) The droplet is dried and finally a thin micro crystalline sample is exposed to the x-ray beam in total reflection condition at gracing incidence angle. Excellent conditions for excitation and detection allow to determine even pg amounts or concentration levels in the low ng/g (ppb)

Excitation by Cr-, Cu-, Mo-,W-, anodes possible.

In total there are three different TXRF spectrometers available:

Two of them can be operated in vacuum, which is including the detection of the light elements from C upwards. One is a general purpose attachment type TXRF unit.

In all cases the sample must be chemically dissolved by acidic treatment to achieve a liquid analyte. Thus it is a destructive analysis where the above mentioned XRF techniques can be used as nondestructive analysis just on the analyte as it is. Easy and fast quantitative analysis with high accuracy can be achieved with TXRF, no absorption correction necessary, linear relation Intensities and concentrations.

1.4 WD XRS (wave length dispersive spectrometer)

This is a classical wave length dispersive spectrometer with sample changer. This spectrometer is used typically for routine analysis with high sample through put.

Excitation is a high power Rh anode tube 3500 W

A fixed pre-aligned crystal – detector system allows simultaneous detection of up to 10 elements. More flexible for determination of various elements but with longer analysis time is the use of the also available goniometer.

This spectrometer is in the status of setup in a new laboratory and will be available at the end of 2003.

Status of the project at that time in 2002:

The project needs to be approved by the National Science Foundation (FWF) and the final version of the text is not yet ready. Before the application to the FWF all of you will be informed and can read the proposal.

It is as mentioned also in Bologna extremely important to point out the scientific approach of the XRF part in the framework of the EUREKA project.

The requirements regarding the samples will be specified later after the scientific goals are well defined taking into account what was discussed in BOLOGNA.

The design of the portable instrument for XRF is done with the IAEA labs Seibersdorf and as this group is now from its internal personal structure new established an excellent input to the project can be expected.

Status of the project in March 2003:

In discussion with the National Science Foundation the advice was given not to apply for a scientific project with the goals described above, as it is too far away from fundamental research and mainly deals with the application of energy dispersive x-ray fluorescence analysis (EDXRF) for the determination of the elemental composition of the bronze alloys to be developed under the new auspices for art objects imposed by law. The second mentioned task is the development of a portable system and was seen to be an applied project of great interest as it combines the most modern x-ray technology regarding sources generators and detectors but also is not fitting in a scientific research project.

With this decision from the Austrian NSF (FWF) the group decided to perform the analytical part as support to the project, helping the other members and to demonstrate the analytical power of EDXRF with respect to elemental sensitivity and accuracy of the analytical data of the new bronze alloys.

With this background a set of 8 bronze alloys differing in composition and 30 specimen of each kind (240 samples) arrived at the Atominstitut.

The decision to perform the analysis at the TRACOR 5000 spectrometer which is described in short as a versatile instrument with conventional excitation geometry

45° incident photon of the primary radiation on the sample and

45° emission of characteristic photons from the sample to the detector

Describing the main components the spectrometer source is a Rh anode tube with a max load of 50 kV and 0.35 mA which is air cooled. The 127 μm thin Be window of the tube allows excellent excitation of light elements Na Mg Al Si P S by utilizing the Rh-L lines at 2.6 keV. The Si(Li) detector has a 12 μm Be window and is able to detect the elements from Na to U by measuring their K or L- line series.

The experimental setup is shown in a sketch in figure 1 below.

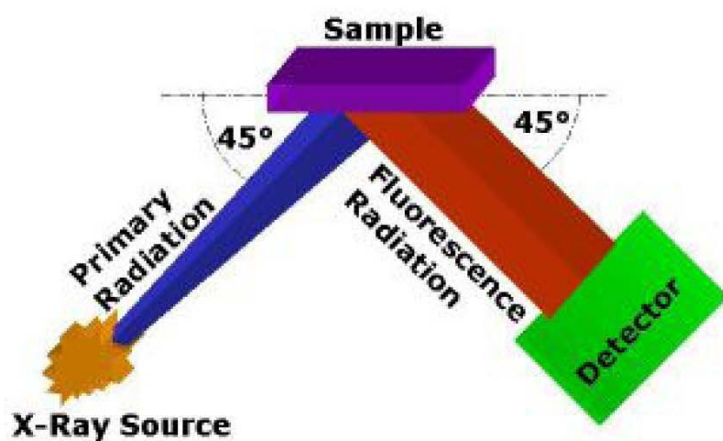


Fig. 1 Experimental setup used for EDXRF of bronzes

The main advantage of this system in the practical application is the automatic sample changer allowing to load up to 10 specimen in a tray and start the analysis. The spectra are stored and available for consecutive evaluation.

In order to receive the data of interest which are the concentrations of the respective elements in the specimen a 2 step procedure is required – step 1 is spectrum deconvolution – step 2 is the data treatment to convert measured intensities into concentrations.

The spectra are deconvoluted to separate the characteristic lines from possible overlaps and from the background. The results are data for the individual line series of each element

present in the sample in net counts collected in the time measured. The software package WIN-QXAS available through the IAEA as share ware was applied to do the deconvolution. The last step is the determination of concentrations for each element and this is performed using an ultimate software package developed in the frame of a thesis done at the institute of technical and applied physics from Vienna University of Technology.

As the samples are present as thick specimen the corrections of the spectral raw data for absorption and enhancement must be applied. The software has the required options and was applied successfully.

In order to check the correctness of the working procedure a set of Standard Reference Materials from NIST with certified concentration data were analyzed and the data found compared to the given.

The results are given later in the section “quantitative results”. Generally the deviations from certified to measured data observed are basically due to the mathematical procedures applied to the spectrum and to statistics. The result as a whole can be considered as adequate and satisfactory regarding the errors which are in the range of 1% relative for the main elements.

The specimen in their raw form are of dimensions 45 mm square shaped – so mechanical preparation of each of the samples must be done. A diameter of 31 mm and a thickness of roughly 4 mm for all specimen is prepared in the workshop and in this shape the samples fit into the spectrometer. The front and backside of the disc like samples are ground and polished to give a shiny smooth surface. Thus an influence of surface roughness is avoided which would alter the analytical result. Careful cleaning after the mechanical treatment is performed obviously to be sure not to measure surface contaminations.

In the following pages the results from the analysis of the standards and the eight different alloys are given. For information each page contains results of elemental concentration found of each of the specimen as marked by numbers 1 to 8 and the standards measured.

The spectra are presented in log scale as they were analyzed and after they were prepared for data evaluation in AXIL format *.spe.

Next are the raw data results in the form: elements and counts of the respective x-ray line.

Last part is the result of the conversion counts into concentration which contains the interesting figures finally after applying the WinRFA software.

Experimental Setup

Tracor TN 5000 - System Specifications:

Excitation

Low power X-ray tube, Rh target, 127 μm Be window.

X-ray generator, 0-50kV in 1 kV increments, 0-0.35 mA in 0.01 mA increments.

Filters, automatic 6 position filter wheel, possible filter materials: 0.127 mm Al, 0.05 mm Pd, 0.127 mm Pd, 0.63 mm Cu.

Collimators, 1 mm, 5 mm and 10 mm.

Detector

Liquid nitrogen cooled energy dispersive Si(Li) semiconductor detector, 30 mm² active area, resolution 155 eV @ 5.9 keV at 1,000 cps.

Window, 7,62 μm Be

Pictures of the system are shown in figures 2 – 5 below.



Fig. 2: Tracor TN 5000 EDXRF Spectrometer

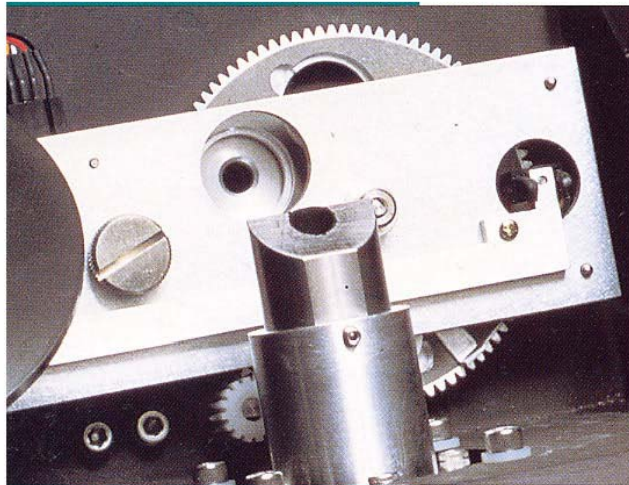


Fig. 3: Filter wheel and detector

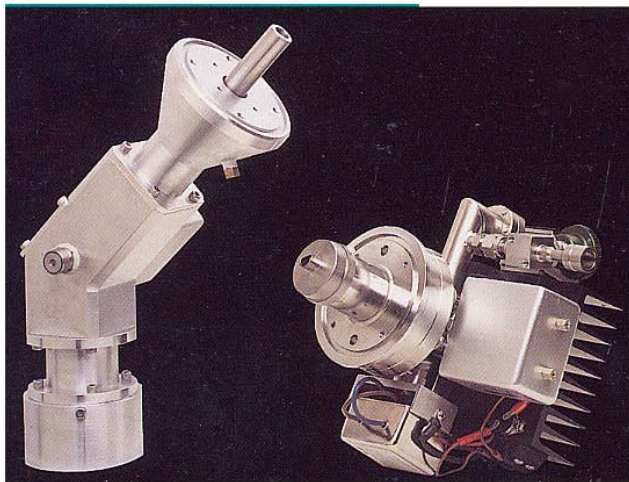


Fig.4: Photo of detector left and air cooled X-ray tube right

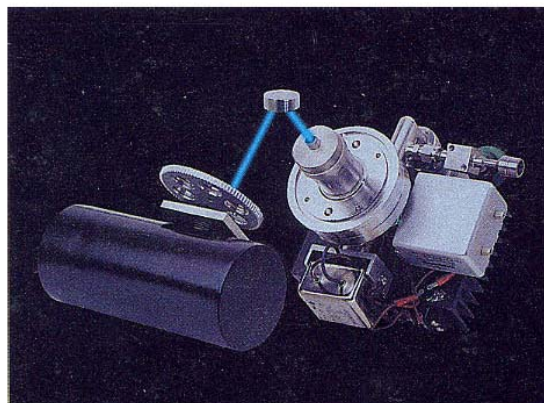


Fig. 5: Measurement geometry showing X-ray tube with filter wheel, sample and detector

Quantification

To obtain net fluorescence intensities of the analysed samples a “peak-fitting” has been done with AXIL-QXAS Spectrum Evaluation Software. An example of the possible spectrum analysis parameters is shown in Fig.6.

Spectrum analysis parameters

Sample Absorption | Filter Absorption

Funny Filter Absorption | Detector characteristics | Experimental conditions

Background parameters | Calibration Parameters | Fitting control parameters

Regions of Interest : ROI #1 ROI #2 ROI #3

☐ Different background type for each ROI ROI # 0

Background type

- ☒ Smooth Filter
- ☐ Linear
- ☐ Exponential
- ☐ Bremsstrahlung
- ☐ Orthogonal Pol.

Background iteration number 30

Orthogonal Pol. parameter 1.5

Order of linear polynomial 1

Order of exponential polynomial 4

☐ Initialize Parameters Automatically

Higher order terms of exponential polynomial to kept constant 0

Polynomial parameters

#1	0	#2	0	#3	0	#4	0
#5	0	#6	0	#7	0	#8	0

Energy near background maximum (keV) 0

Fitting Model ID : Default Model

OK Abbrechen Übernehmen Hilfe

Fig.6: QXAS-AXIL input parameters for spectrum evaluation

The intensities are shown in the Axil-Report as shown in Fig. 7.

Spectrum ST1115K2.SPE Iteration 3: ChiSquare = 103.0; Dif = .03%

AXIL IBM-PC V3.00		03-27-2003		10:35:39	
Spectrum: C:\VENTURI\ST1115K2.SPE				1500.s	

Fitting Region: channels 68 -1536;		ChiSqr = 103.0	
------------------------------------	--	----------------	--

Line	Ener. (KeV)	Peak area	st.dev.	Chi_sq
P -Ka	2.013	86. ±	46.	.55
Fe-Ka	6.399	33051. ±	177.	218.42
Ni-Ka	7.472	29121. ±	174.	268.89
Cu-Ka	8.041	5004154. ±	2114.	200.60
Zn-Ka	8.631	664443. ±	802.	1371.55
Rh-Ka	20.167	21101. ±	146.	3.87
Sn-Ka	25.191	1379. ±	60.	1.42
Pb-La	10.542	39. ±	29.	2.68

>>_

Show

<↑>

<↓>

<Pg Up>

<Pg Dn>

<Home>

<End>

<Esc>

GO

CANCEL

Fig. 7: AXIL Report, showing net fluorescence intensities

The concentrations of the samples are calculated following the instrumental parameters as shown in figure 8.

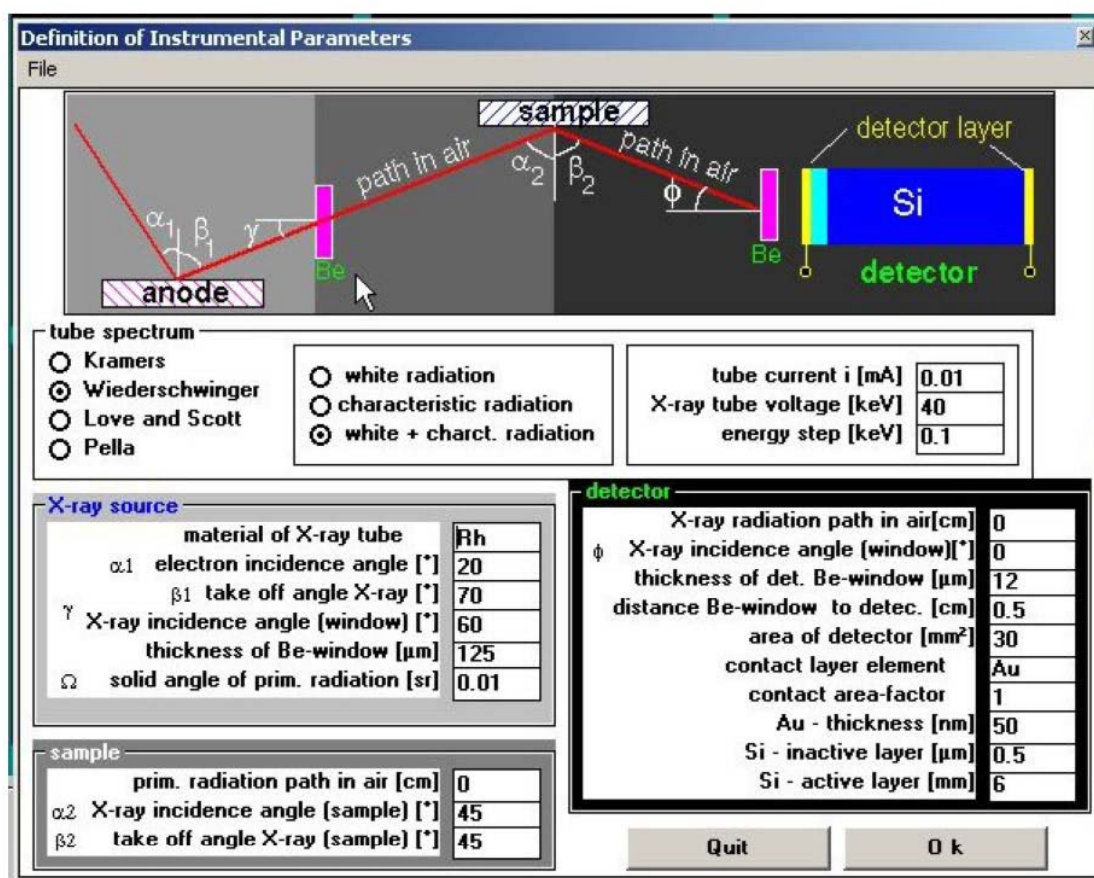


Fig. 8: Instrumental parameters for the WinRFA software package

tube voltage: 40.00 Kev / anode: RH / tube spectrum: Wiederschwinger					
P	:	ni:	8.60e+001	=>	C: 0.0677 %
FE	:	ni:	3.31e+004	=>	C: 0.3152 %
NI	:	ni:	2.91e+004	=>	C: 0.2520 %
CU	:	ni:	5.00e+006	=>	C: 88.7986 %
ZN	:	ni:	6.64e+005	=>	C: 10.4413 %
SN	:	ni:	1.38e+003	=>	C: 0.1212 %
PB	:	ni:	3.90e+001	=>	C: 0.0040 %

Fig. 9: Elemental concentrations calculated with WinRFA

QUANTITATIVE RESULTS

A.STANDARDS

STANDARD NBS 1115

	Standard NBS 1115 CERTIFIED VALUES	MEASURED VALUES ATOMINSTITUT	MEASURED VALUES IAEA SEIBERSDORF
Element	Conc %	Conc %	Conc %
CU	87.9	88.79	90.74
ZN	11.7	10.44	11.37
FE	0.13	0.31	0.17
SN	0.10	0.12	0.096
NI	0.074	0.25 <DL	0.13
PB	0.013	0.004 <DL	0.013
P	0,005	0.06	0.005

Experimental conditions: 40 keV, 0.01 mA, 1500s, vacuum

Spectrum ST1115K2.SPE Iteration 3: ChiSquare = 103.0; Dif = .03%

AXIL IBM-PC V3.00

Spectrum: C:\VENTURI\ST1115K2.SPE

03-27-2003

10:35:39

1500.s

Fitting Region: channels 68 -1536;

ChiSqr = 103.0

Line	Ener. (KeV)	Peak area	st.dev.	Chi_sq
P -Ka	2.013	86. ±	46.	.55
Fe-Ka	6.399	33051. ±	177.	218.42
Ni-Ka	7.472	29121. ±	174.	268.89
Cu-Ka	8.041	5004154. ±	2114.	200.60
Zn-Ka	8.631	664443. ±	802.	1371.55
Rh-Ka	20.167	21101. ±	146.	3.87
Sn-Ka	25.191	1379. ±	60.	1.42
Pb-La	10.542	39. ±	29.	2.68

Show

<↑>

<↓>

<Pg Up>

<Pg Dn>

<Home>

<End>

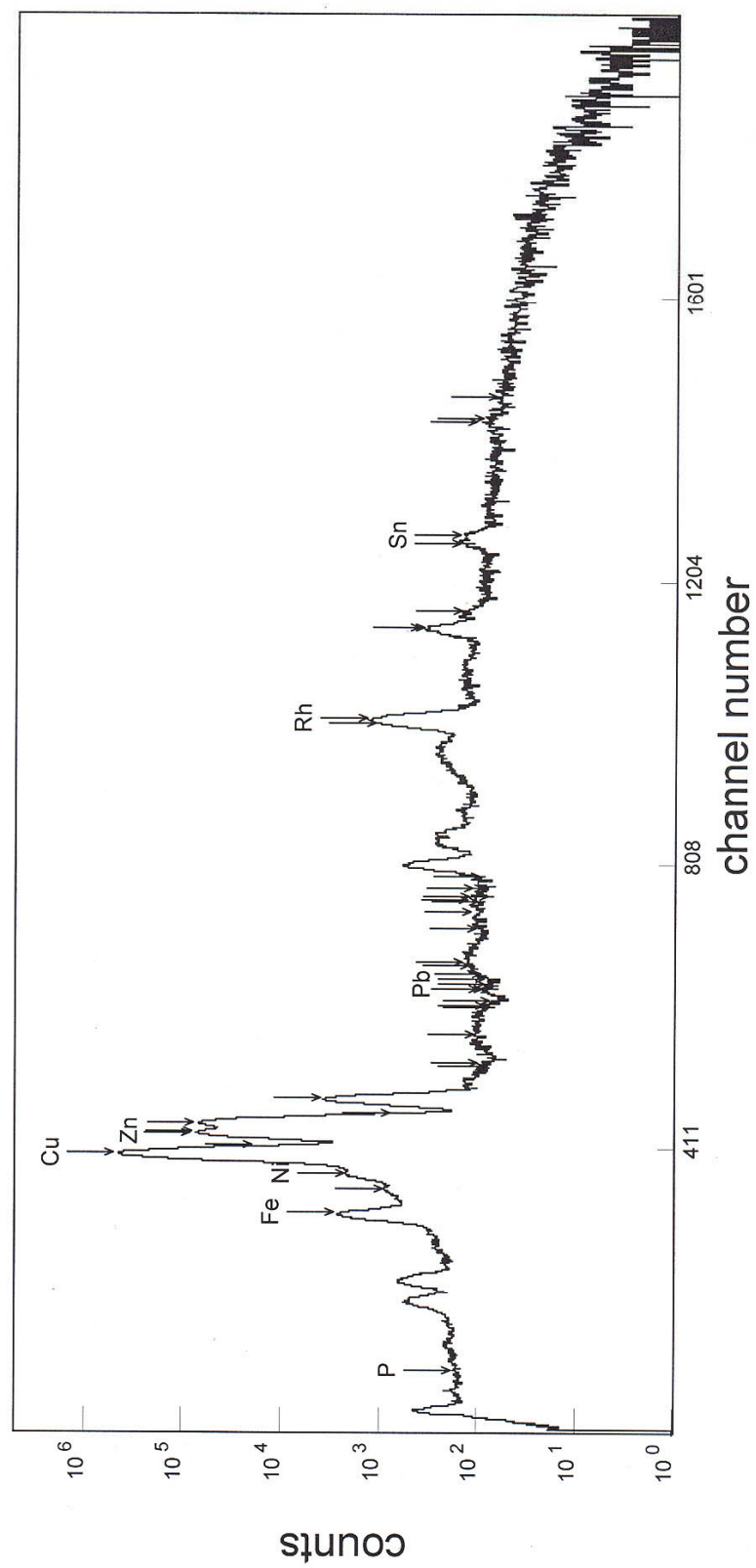
<Esc>

GO

CANCEL

>>_

Measurement date: 0-0-0 Measurement time: 0h:0m:0s
 Live time : 1500 s Real time : 1500 s Dead time : 0.0 %
 ZERO = 3192.00 eV GAIN = 19910.80 eV/ch
 FANO = 0.28 NOISE = 120.00 eV



STANDARD NBS 1108

	Standard NBS1108 CERTIFIED VALUES	MEASURED VALUES ATOMINSTITUT	MEASURED VALUES SEIBERSDORF
Element	Conc %	Conc %	Conc %
CU	64.9	64.94	67.98
ZN	34.4	33.9	33.79
PB	0.063	0.06	0.065
FE	0.050	0.18	0.05
SN	0.39	0.56	0.039
NI	0.033	0.25	0.033
MN	0.025	0.06	0.025

Experimental conditions: 40 keV, 0.01 mA, 1000s, vacuum

Spectrum STD1108K.SPE Iteration 3: ChiSquare = 54.2; Dif = .00%

AXIL IBM-PC V3.00

Spectrum: C:\VENTURI\STD1108K.SPE

03-25-2003

16:24:06

1000.s

Fitting Region: channels 83 -1527;

ChiSqr = 54.2

Line	Ener. (KeV)	Peak area	st.dev.	Chi_sq
Mn-Ka	5.895	1525. ±	45.	10.24
Fe-Ka	6.399	5831. ±	85.	25.86
Ni-Ka	7.472	9550. ±	100.	105.93
Cu-Ka	8.041	1270018. ±	1071.	43.74
Zn-Ka	8.631	667339. ±	784.	733.19
Rh-Ka	20.167	6868. ±	84.	1.78
Sn-Ka	25.191	1991. ±	52.	.91
Pb-La	10.542	212. ±	21.	1.65

Show

<↑>

<↓>

<Pg Up>

<Pg Dn>

<Home>

<End>

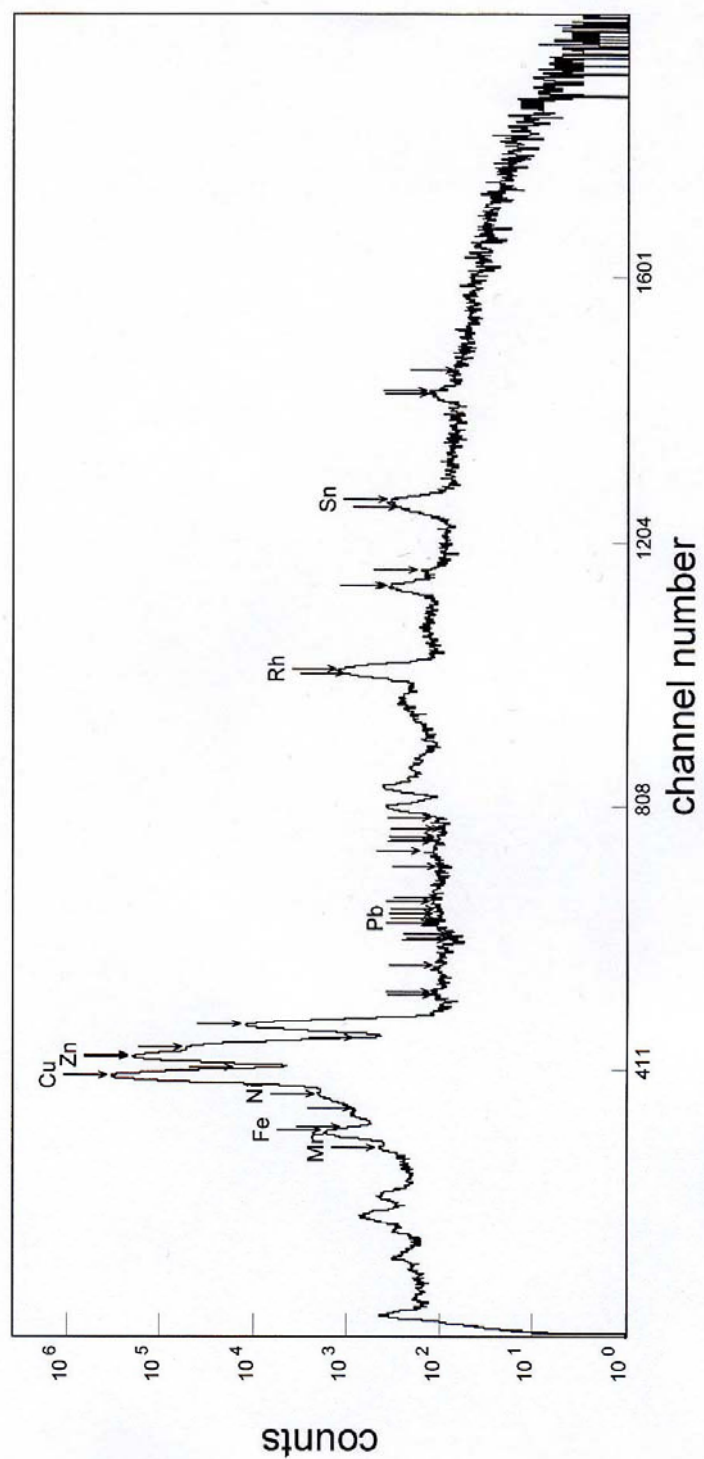
<Esc>

GO

CANCEL

>>_

Measurement date: 0-0-0 Measurement time: 0h:0m:0s
Live time : 1500 s Real time : 1500 s Dead time : 0.0 %
ZERO = 3192.00 eV GAIN = 19910.80 eV/ch
FANO = 0.28 NOISE = 120.00 eV



B. VENTURI BRONZES

BRONZE NR.1

	REFERENCE VALUES VENTURI	MEASURED VALUES ATI
Element	Conc %	Conc %
NI	--	0.83
CU	85	85.96
ZN	5	1.89
SN	5	5.72
SB	--	0.34
PB	5	5.23

Experimental conditions: 40 keV, 0.01 mA, 1000s

Spectrum BZ1SP92.SPE Iteration 3: ChiSquare = 12.6; Dif = .00%

AXIL IBM-PC V3.00
03-31-2003 11:55:03

Spectrum: C:\VENTURI\BZ1SP92.SPE
1000.s

Fitting Region: channels 345 -1496;
ChiSqr = 12.6

Line	Ener. (KeV)	Peak area	st.dev.	Chi_sq
Ni-Ka	7.472	24860. ±	172.	23.18
Cu-Ka	8.041	1546180. ±	1172.	26.64
Zn-Ka	8.631	39538. ±	217.	119.83
Rh-Ka	20.167	7277. ±	92.	1.34
Sn-Ka	25.191	21194. ±	144.	1.22
Sb-Ka	26.271	1011. ±	49.	.59
Sb-La	3.604	0. ±	0.	93.83
Pb-La	10.542	19430. ±	105.	16.69

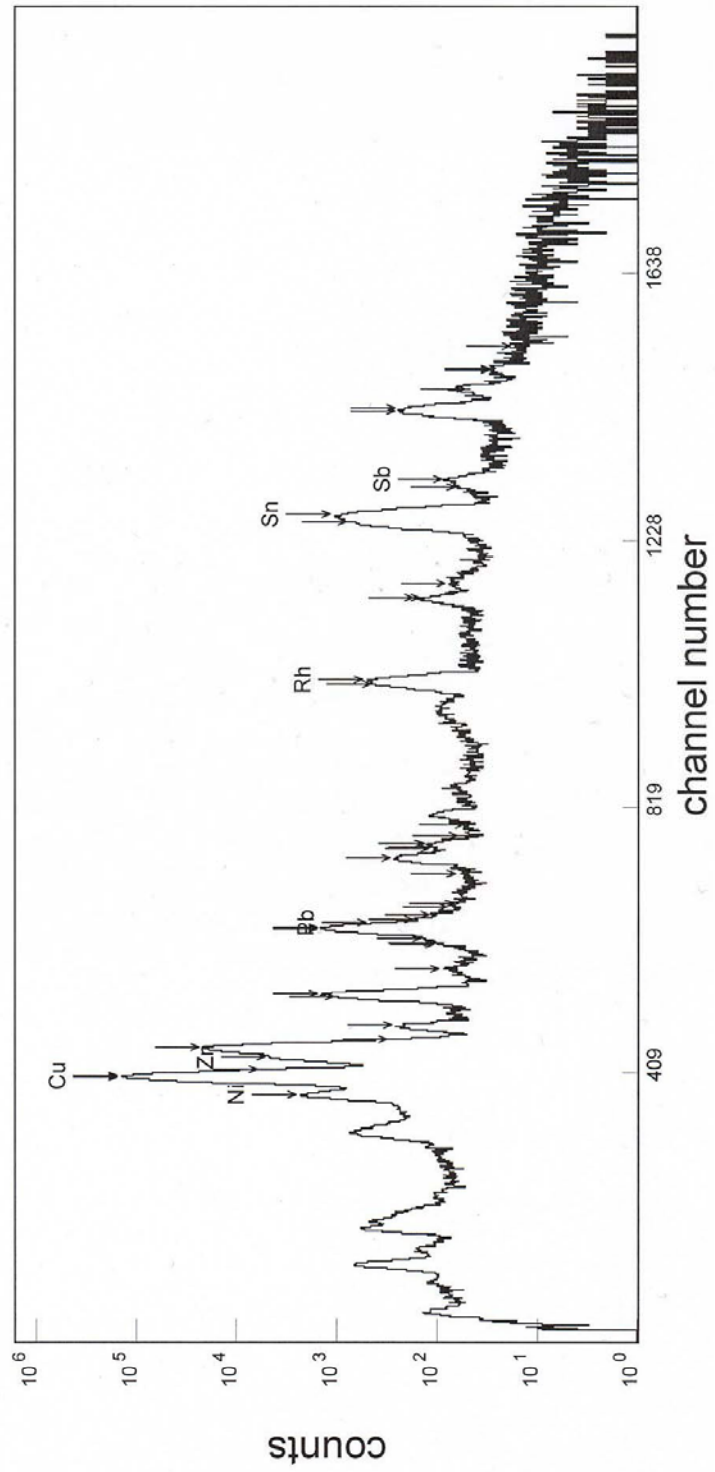
Show

<↑>
<↓>
<Pg Up>
<Pg Dn>
<Home>
<End>
<Esc>

GO
CANCEL

>>_

Measurement date: 0-0-0 Measurement time: 0h:0m:0s
 Live time : 1000 s Real time : 1000 s Dead time : 0.0 %
 ZERO = 3192.00 eV GAIN = 19910.80 eV/ch
 FANO = 0.28 NOISE = 120.00 eV



BRONZE NR. 2

	REFERENCE VALUES VENTURI	MEASURED VALUES ATI
Element	Conc %	Conc %
NI	--	0.17
CU	65	67.27
ZN	35	30.48
PB	--	2.06

Experimental conditions: 40 keV, 0.01 mA, 1000s

Spectrum BZ2SP93.SPE Iteration 11: ChiSquare = 65.8; Dif = .81%

AXIL IBM-PC V3.00		04-09-2003		13:03:52	
Spectrum: C:\VENTURI\BZ2SP93.SPE				1000.s	

Fitting Region: channels 253 -1193;			ChiSqr = 65.8		
Line	Ener. (KeV)	Peak area	st.dev.	Chi_sq	
Ni-Ka	7.472	6157. ±	117.	14.91	
Cu-Ka	8.041	1250989. ±	1061.	20.66	
Zn-Ka	8.631	583415. ±	735.	720.02	
Rh-Ka	20.167	6026. ±	87.	2.05	
Pb-La	10.542	6142. ±	62.	8.24	

Roi	range	Total	Back	Net
-----	-------	-------	------	-----

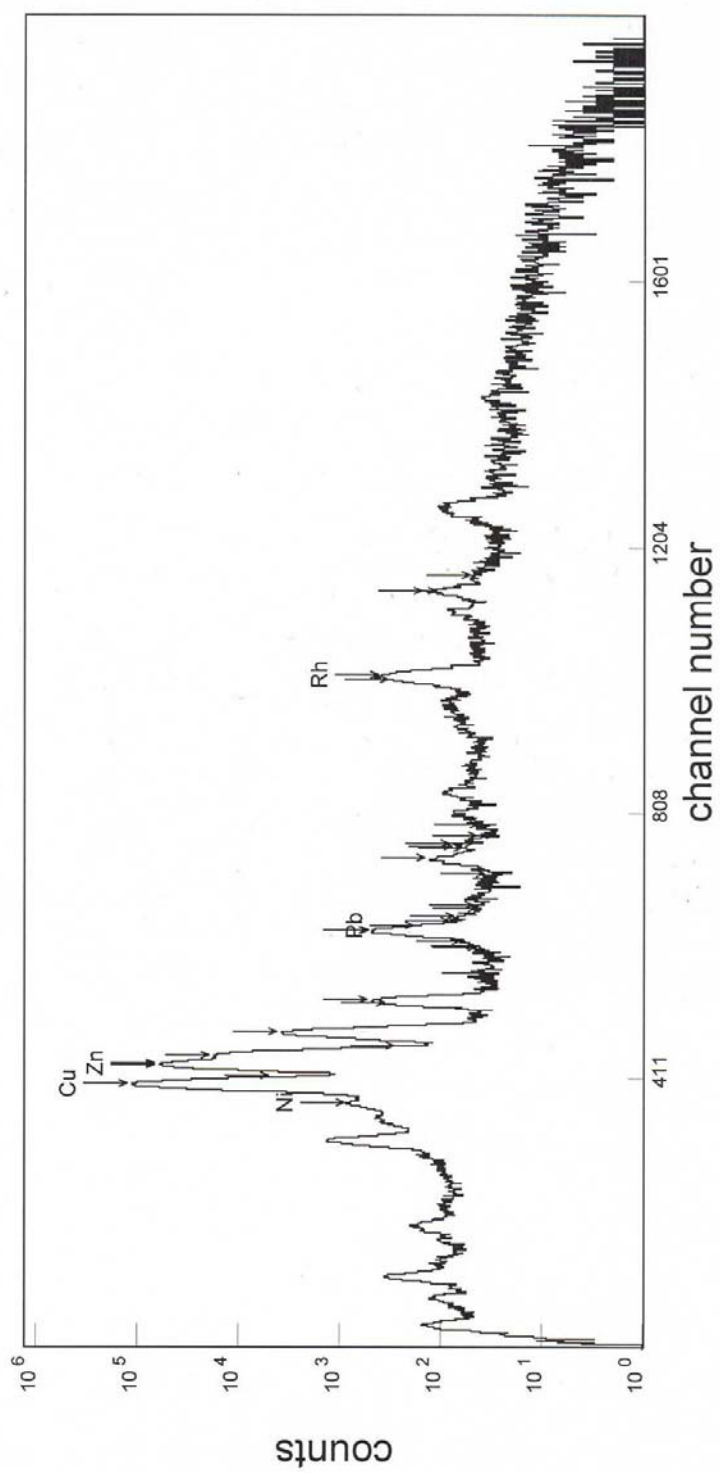
>>_

Show

<↑>
<↓>
<Pg Up>
<Pg Dn>
<Home>
<End>
<Esc>

GO
CANCEL

Measurement date: 0-0-0 Measurement time: 0h:0m:0s
Live time : 1000 s Real time : 1000 s Dead time : 0.0 %
ZERO = 3192.00 eV GAIN = 19910.80 eV/ch
FANO = 0.28 NOISE = 120.00 eV



BRONZE NR.3

	REFERENCE VALUES	MEASURED VALUES
	VENTURI	ATI
Element	Conc %	Conc %
NI	--	0.19
CU	90	88.83
SN	10	10.96

Experimental conditions: 40 keV, 0.01 mA, 1000s

Spectrum BZ3SP94.SPE Iteration 3: ChiSquare = 15.0; Dif = .00%

AXIL IBM-PC 03.00		03-31-2003		12:30:04	
Spectrum: C:\VENTURI\BZ3SP94.SPE				1000.s	

Fitting Region: channels 279 -1496;			ChiSqr = 15.0		
Line	Ener. (KeV)	Peak area	st.dev.	Chi_sq	
Ni-Ka	7.472	5607. ±	86.	54.26	
Cu-Ka	8.041	1504842. ±	1151.	43.60	
Rh-Ka	20.167	7234. ±	93.	.73	
Sn-Ka	25.191	40069. ±	211.	2.68	

>>_

Show

<↑>

<↓>

<Pg Up>

<Pg Dn>

<Home>

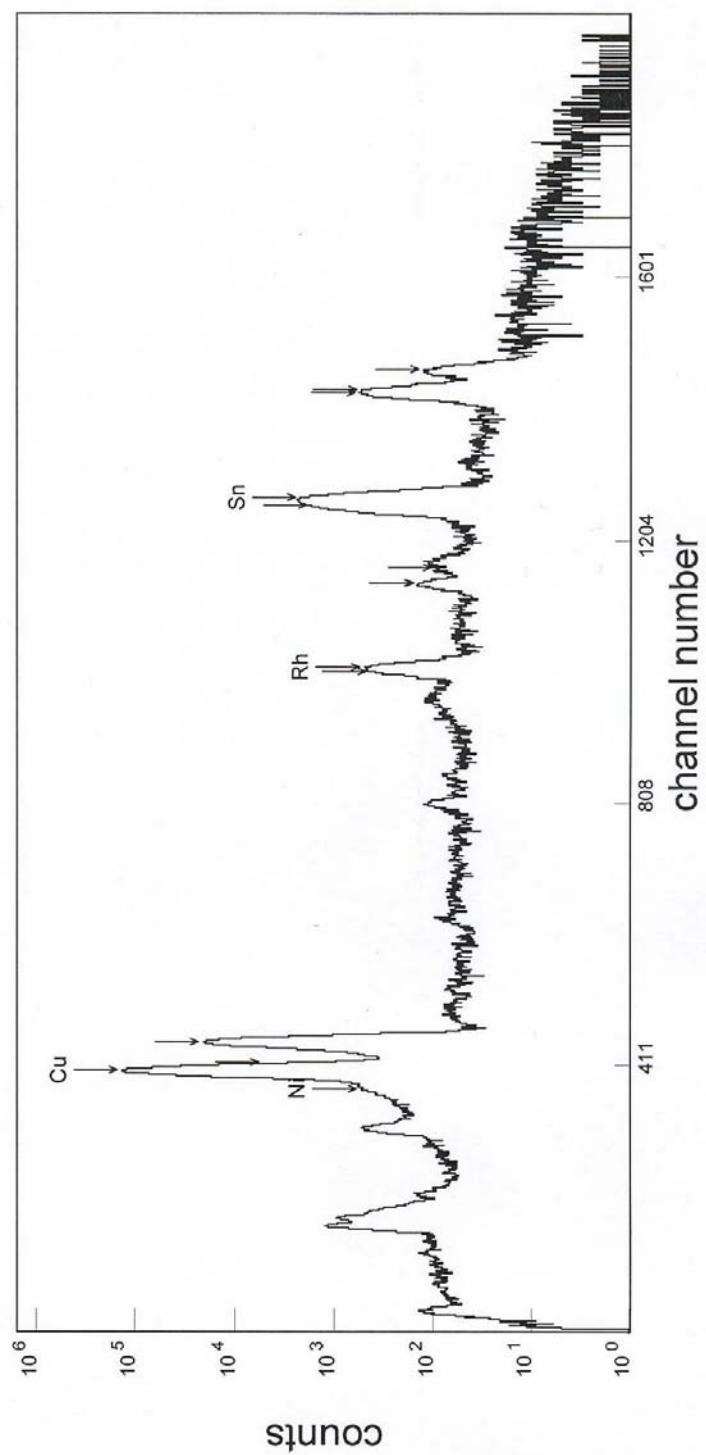
<End>

<Esc>

GO

CANCEL

Measurement date: 0-0-0 Measurement time: 0h:0m:0s
Live time : 1000 s Real time : 1000 s Dead time : 0.0 %
ZERO = 3192.00 eV GAIN = 19910.80 eV/ch
FANO = 0.28 NOISE = 120.00 eV



BRONZE NR. 4

	REFERENCE VALUES VENTURI	MEASURED VALUES ATOMINSTITUT
Element	Conc %	Conc %
NI	--	0.12
CU	87,3	86.88
SN	9	9.62
PB	3	3.49

Experimental conditions: 40 keV, 0.01 mA, 1000s

Spectrum B24SP95.SPE Iteration 8: ChiSquare = 12.1; Dif = .03%

AXIL IBM-PC V3.00		03-31-2003		14:47:17
Spectrum: C:\VENTURI2\B24SP95.SPE				1000.s

Fitting Region: channels 254 -1550;			ChiSqr = 12.1	
Line	Ener. (KeV)	Peak area	st.dev.	Chi_sq
Ni-Ka	7.472	3223. ±	90.	19.53
Cu-Ka	8.041	1380833. ±	1106.	30.87
Rh-Ka	20.167	6588. ±	90.	1.58
Sn-Ka	25.191	32478. ±	172.	1.41
Pb-La	10.542	12298. ±	83.	11.79

>>_

Show

<↑>

<↓>

<Pg Up>

<Pg Dn>

<Home>

<End>

<Esc>

GO

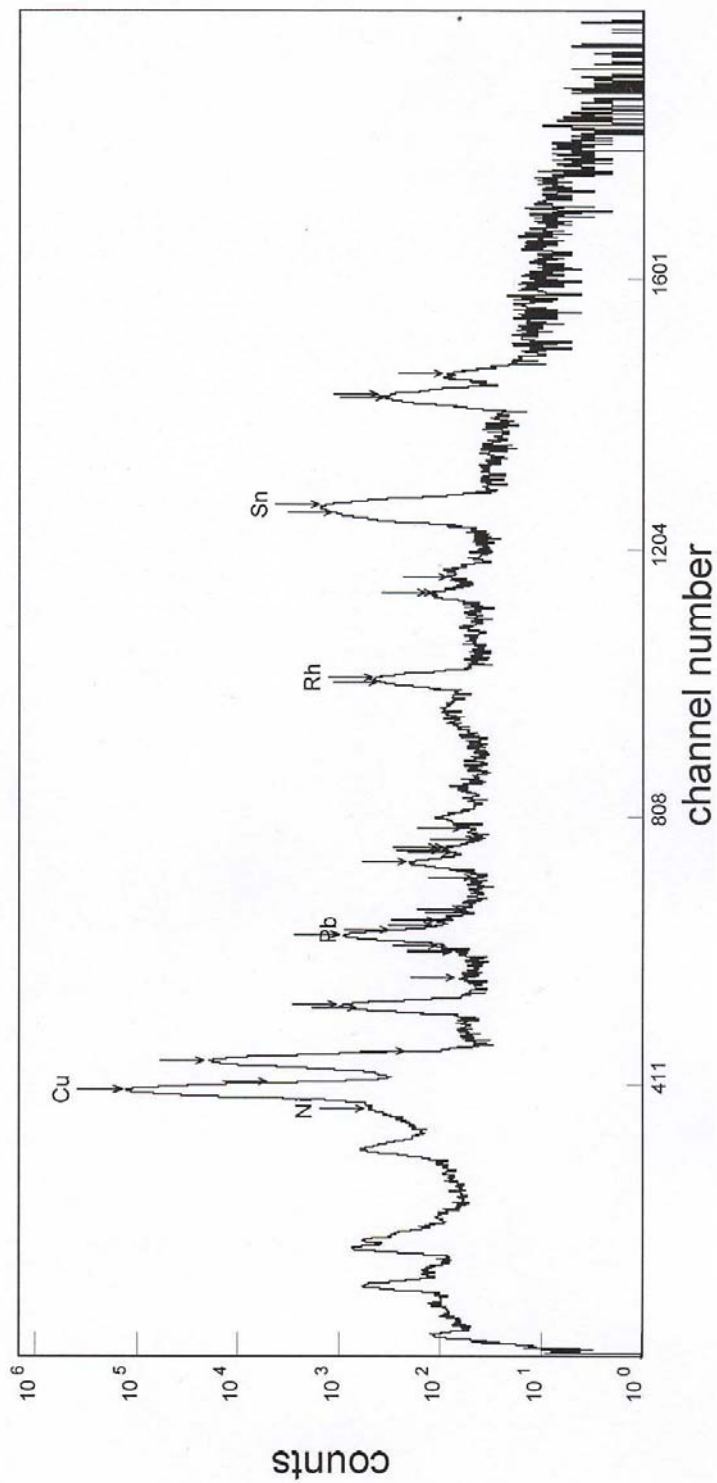
CANCEL

Measurement date: 0-0-0 Measurement time: 0h:0m:0s

Live time: 1000 s Real time: 1000 s Dead time: 0.0 %

ZERO = 3192.00 eV GAIN = 19910.80 eV/ch

FANO = 0.28 NOISE = 120.00 eV



BRONZE NR.5

	REFERENCE VALUES VENTURI	MEASURED VALUES ATOMINSTITUT
Element	Conc %	Conc %
SI	3	2.86
NI	--	0.18
CU	89	86.61
SN	8	10.71
PB	--	0.16

Experimental conditions: 40 keV, 0.01 mA, 1000s

Spectrum B25SP96.SPE Iteration 3: ChiSquare = 16.4; Dif = .00%

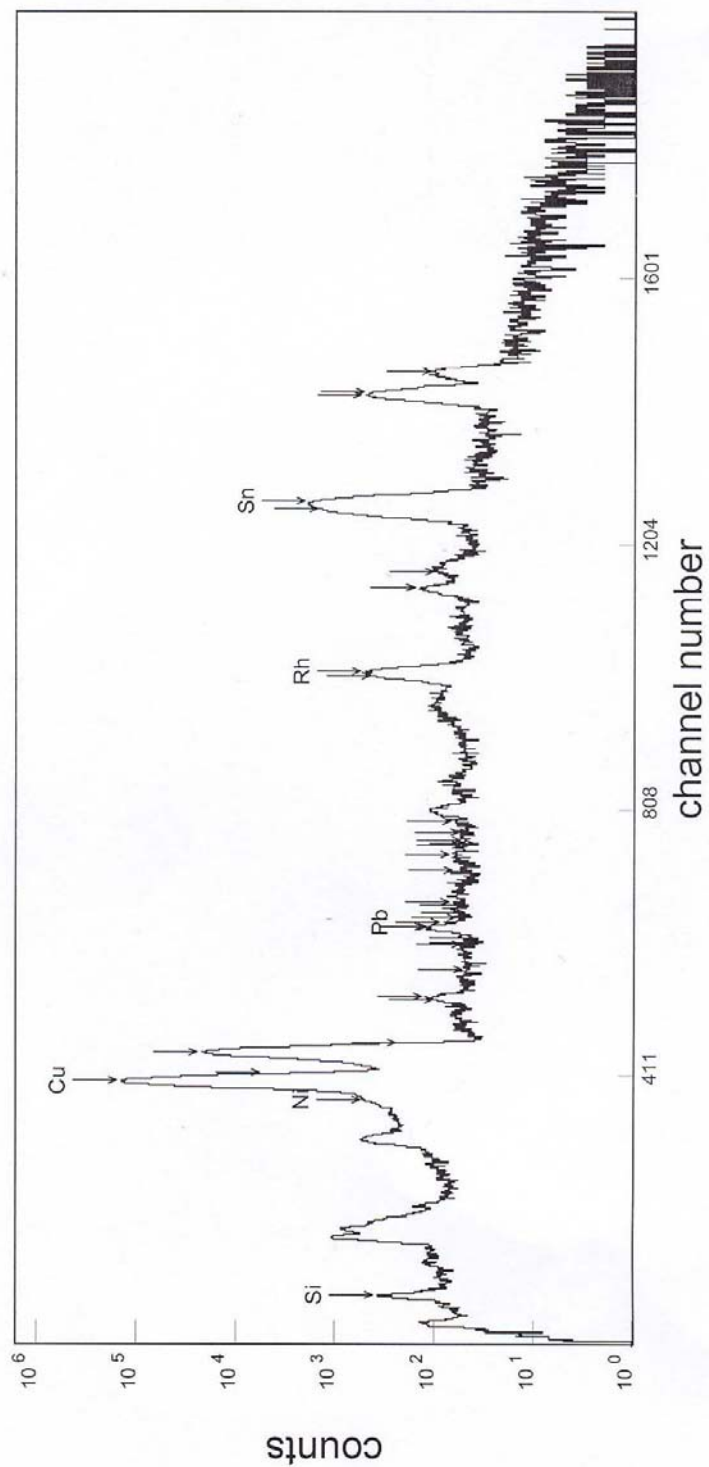
AXIL IBM-PC V3.00		03-31-2003		14:56:28	
Spectrum: C:\VENTURI2\B25SP96.SPE				1000.s	

Fitting Region: channels 56 -1507;			ChiSqr = 16.4		
Line	Ener. (KeV)	Peak area	st.dev.	Chi_sq	
Si-Ka	1.740	2040. ±	56.	6.77	
Ni-Ka	7.472	5593. ±	84.	60.93	
Cu-Ka	8.041	1541526. ±	1164.	48.42	
Rh-Ka	20.167	7236. ±	92.	1.21	
Sn-Ka	25.191	40003. ±	192.	3.12	
Pb-La	10.542	608. ±	34.	2.96	

Show
 <↑>
 <↓>
 <Pg Up>
 <Pg Dn>
 <Home>
 <End>
 <Esc>
 GO
 CANCEL

>>_

Measurement date: 0-0-0 Measurement time: 0h:0m:0s
 Live time : 1000 s Real time : 1000 s Dead time : 0.0 %
 ZERO = 3192.00 eV GAIN = 19910.80 eV/ch
 FANO = 0.28 NOISE = 120.00 eV



BRONZE NR. 6

	REFERNCE VALUES VENTURI	MEASURED VALUES ATOMINSTITUT
Element	Conc %	Conc %
MN	0.04	0,01
FE	0.06	0.12
NI	3.16	2.48
CU	87.24	86.65
SN	9.50	10.72

Experimental conditions: 40 keV, 0.01 mA, 1000s

Spectrum BZ6SP97.SPE Iteration 3: ChiSquare = 11.5; Dif = .03%

AXIL IBM-PC 03.00		03-31-2003		15:19:43
Spectrum: C:\VENTURI2\BZ6SP97.SPE				1000.s

Fitting Region: channels 245 -1555;			ChiSqr = 11.5	
Line	Ener. (KeV)	Peak area	st.dev.	Chi_sq
Mn-Ka	5.895	299. ±	41.	3.35
Fe-Ka	6.400	3315. ±	77.	11.34
Ni-Ka	7.472	70905. ±	265.	15.77
Cu-Ka	8.041	1512014. ±	1156.	41.13
Rh-Ka	20.167	7051. ±	90.	1.30
Sn-Ka	25.191	41101. ±	194.	2.65

Show
<↑>
<↓>
<Pg Up>
<Pg Dn>
<Home>
<End>
<Esc>
GO
CANCEL

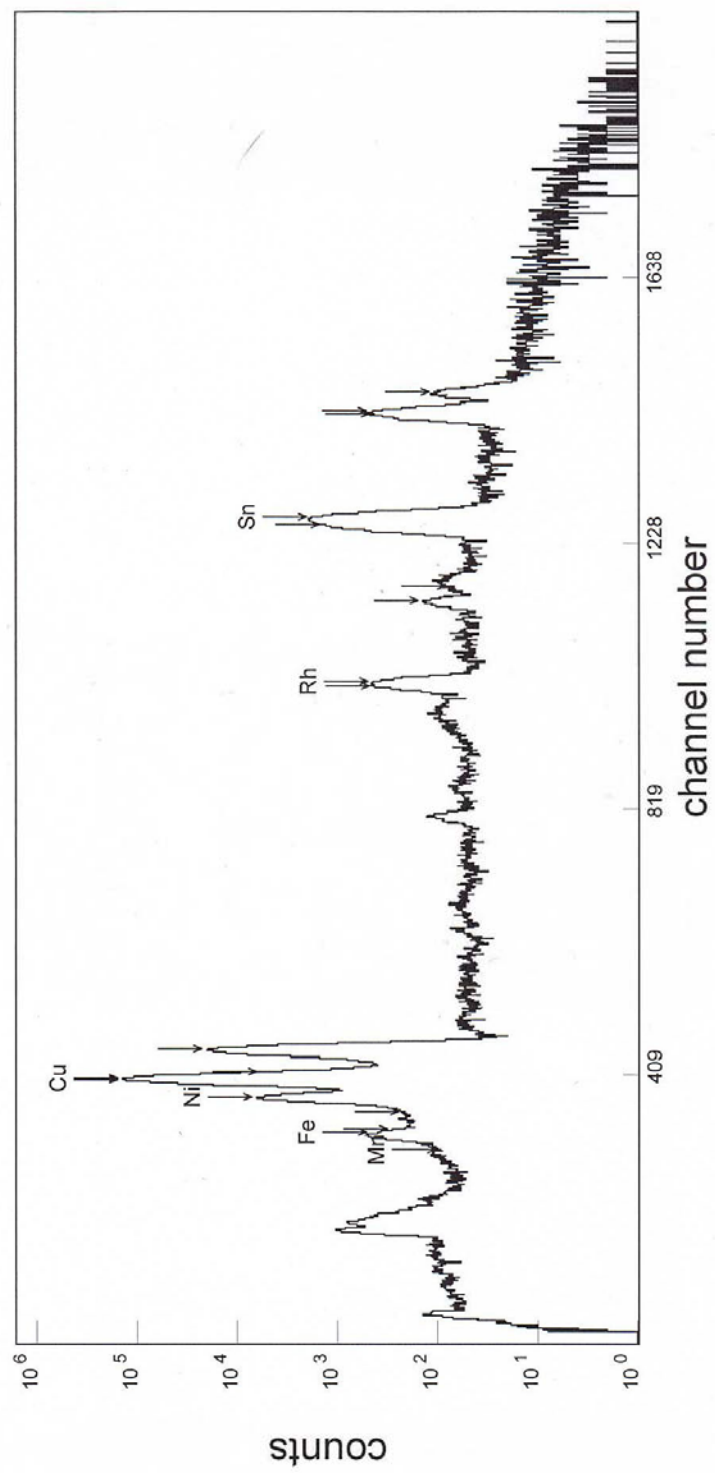
>>_

Measurement date: 0-0-0 Measurement time: 0h:0m:0s

Live time : 1000 s Real time : 1000 s Dead time : 0.0 %

ZERO = 3192.00 eV GAIN = 19910.80 eV/ch

FANO = 0.28 NOISE = 120.00 eV



BRONZE NR. 7

	REFERNCE VALUES VENTURI	MEASURED VALUES ATOMINSITUT
Element	Conc %	Conc %
SI	2,91	3.30
CU	86,33	83.41
SN	7,76	10.12
PB	3	3,15

Experimental conditions: 40 keV, 0.01 mA, 1000s

Spectrum BZ7SP98.SPE Iteration 4: ChiSquare = 20.6; Dif = .01%

AXIL IBM-PC V3.00 04-09-2003 13:50:51 Spectrum: C:\VENTURI2\BZ7SP98.SPE 1000.s				
Fitting Region: channels 48 -1532; ChiSqr = 20.6				
Line	Ener. (KeV)	Peak area	st.dev.	Chi_sq
Si-Ka	1.740	2084. ±	58.	2.94
Cu-Ka	8.041	1499776. ±	1149.	44.14
Rh-Ka	20.167	7167. ±	92.	1.30
Sn-Ka	25.191	35513. ±	181.	3.99
Pb-La	10.542	11986. ±	87.	11.80

Roi	range	Total	Back	Net
-----	-------	-------	------	-----

>>_

Show

<↑>

<↓>

<Pg Up>

<Pg Dn>

<Home>

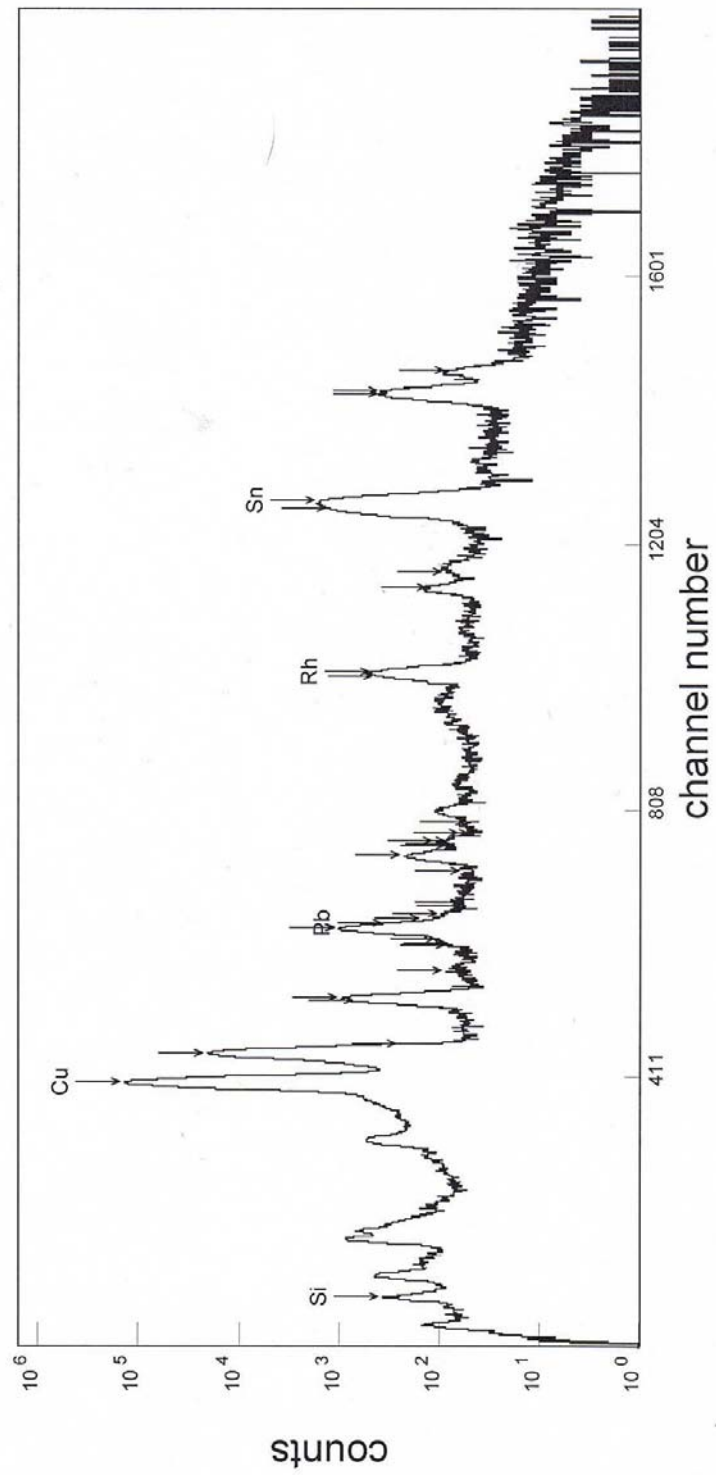
<End>

<Esc>

GO

CANCEL

Measurement date: 0-0-0 Measurement time: 0h:0m:0s
 Live time: 1000 s Real time: 1000 s Dead time: 0.0 %
 ZERO = 3192.00 eV GAIN = 19910.80 eV/ch
 FANO = 0.28 NOISE = 120.00 eV



BRONZE NR. 8

	REFERENCE VALUES VENTURI	MEASURED VALUES ATOMINSITUT
Element	Conc %	Conc %
SI	2.91	3.4
NI	--	0,22
CU	86.33	83.49
SN	7.76	9.63
BI	3	3.25

Experimental conditions: 40 keV, 0.01 mA, 1000s

Spectrum BZ8SP99.SPE Iteration 7: ChiSquare = 19.5; Dif = .00%

AXIL IBM-PC V3.00		03-31-2003		15:35:59
Spectrum: C:\VENTURI2\BZ8SP99.SPE				1000.s

Fitting Region: channels 60 -1555;		ChiSqr = 19.5		
Line	Ener. (KeV)	Peak area	st.dev.	Chi_sq
Si-Ka	1.740	2354. ±	59.	3.35
Ni-Ka	7.472	6347. ±	90.	47.66
Cu-Ka	8.041	1473940. ±	1139.	48.60
Rh-Ka	20.167	7349. ±	92.	1.43
Sn-Ka	25.191	36345. ±	183.	4.44
Bi-La	10.828	12468. ±	88.	16.64

>>_

Show

<↑>

<↓>

<Pg Up>

<Pg Dn>

<Home>

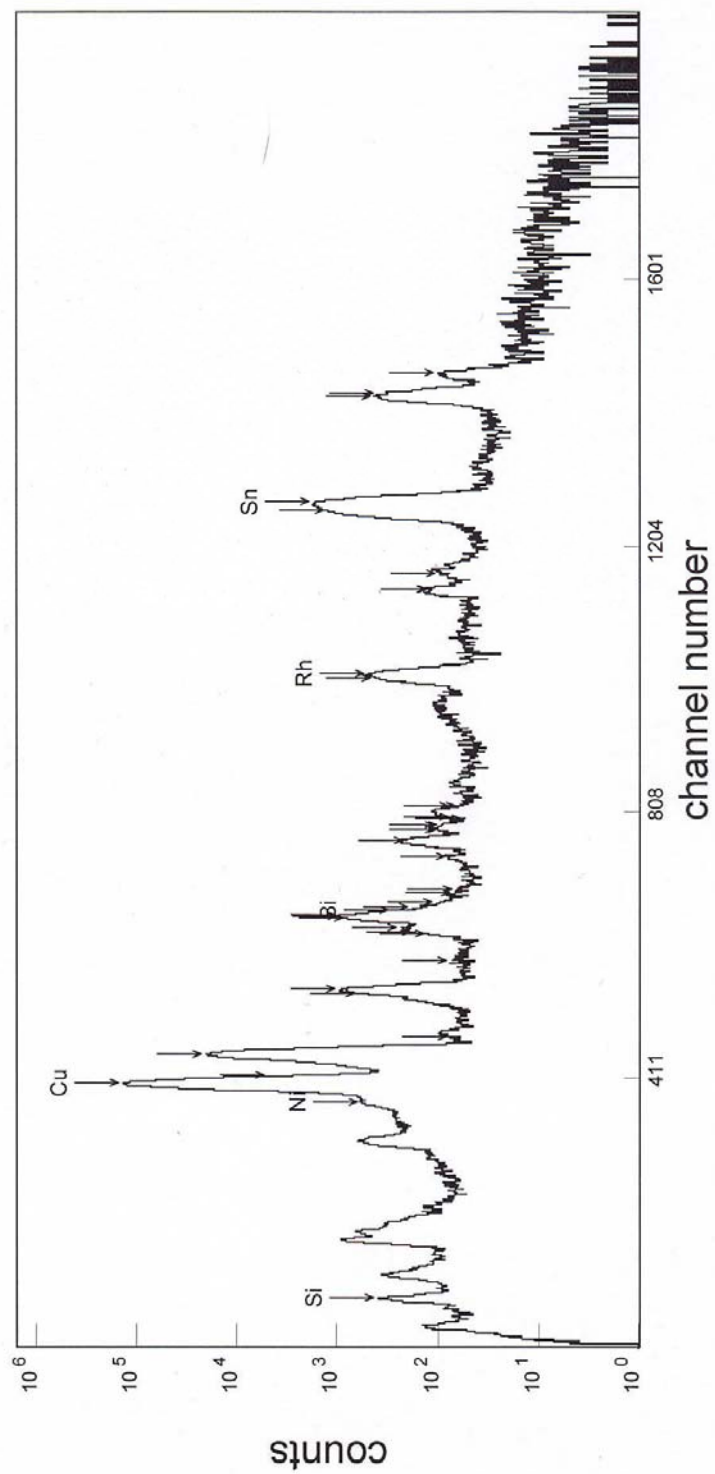
<End>

<Esc>

GO

CANCEL

Measurement date: 0-0-0 Measurement time: 0h:0m:0s
 Live time : 1000 s Real time : 1000 s Dead time : 0.0 %
 ZERO = 3192.00 eV GAIN = 19910.80 eV/ch
 FANO = 0.28 NOISE = 120.00 eV



Discussion of the results:

The results are to be seen as first full EDXRF test on the available set of samples. The data were not subject to statistical considerations but due to the relatively high count rates the error contribution seems negligible. Of course in the later run of the project homogeneity tests on the samples by several means x-ray analytics and optical microscopy inspection will be done.

Elements found were carefully checked in particular the appearance of possible diffraction peaks was checked by using filter techniques for semi monochromatization of the primary radiation spectrum. In one test also pure monochromatic radiation was applied, as a side remark this was done using TXRF (total reflection XRF), where small grains from the sample were directly placed on the reflector and analyzed in the vacuum chamber and TXRF geometry. In particular the element Ni in sample 1 which was not specified is definitely present.

Development of a portable system

In the discussion during the kick off meeting and also during the first meetings of the Eureka group in Vienna the design of a portable system was a major point. The x-ray group of the IAEA Laboratories in Seibersdorf has designed during the past time a device which has been tested and found very useful for an application to do EDXRF analysis on bronze artistic objects or archeological artefacts on the spot. In the following a description and photos of the system are implemented. It mainly consists of a low power x-ray tube system with light weight generator and a Pd anode. The detector is a Peltier cooled modern Si drift detector with excellent energy resolution.

PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER FOR ARCHAEOOMETRY

The IAEA Laboratories, A-2444 Seibersdorf, Austria

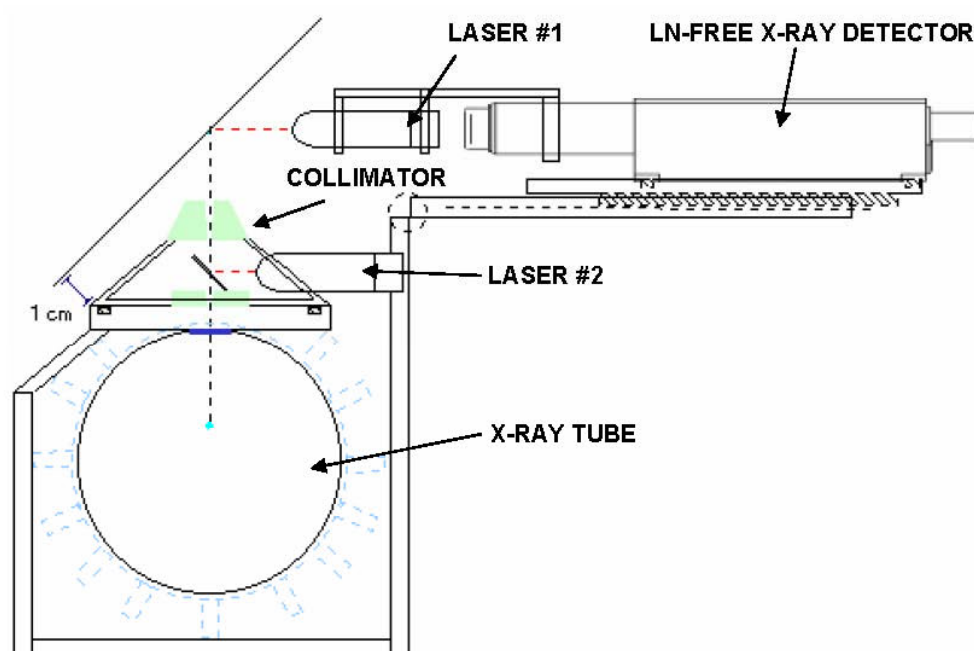


Fig. 1. A schematic view of the XRF spectrometer laser alignment system. The two laser beams cross at surface of the analysed object – direct excitation geometry.

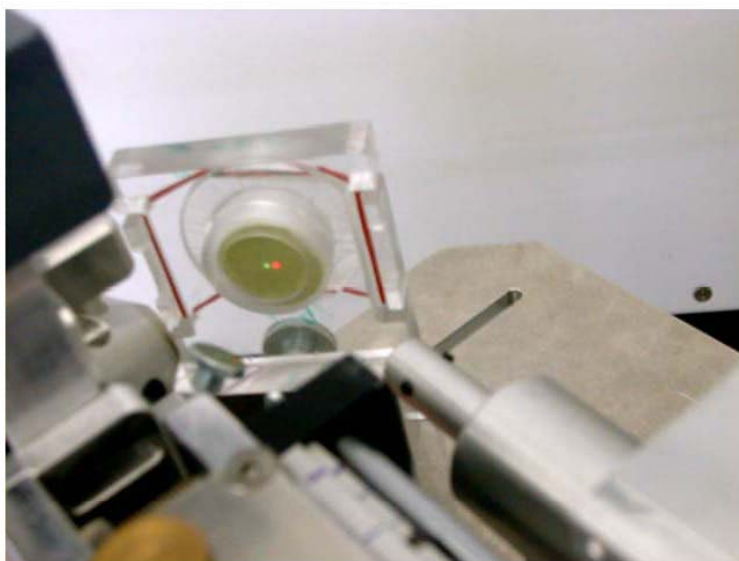


Fig. 2. Alignment of the direct excitation geometry using the laser alignment system in combination with fluorescent screen. Only the laser attached to the X-ray detector is utilized.



Fig. 3. Alignment of the direct excitation geometry using the laser alignment system. Two lasers are utilized: one following the primary beam path and the other mounted coaxially to the X-ray detector.

Applications

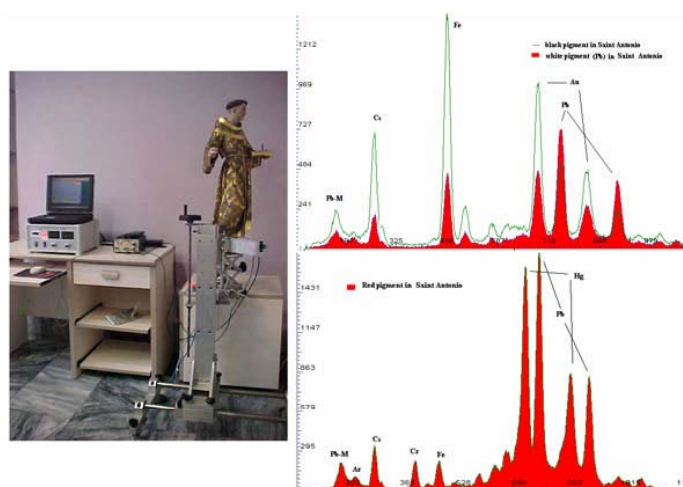


Fig. 4. Investigation of pigment composition of a polychrome work of art.

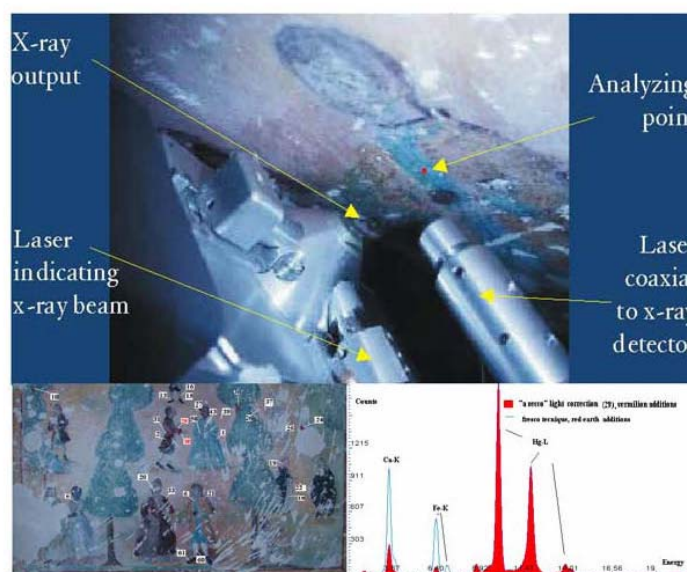


Fig. 5. Characterisation of pigment composition of a fresco painting.

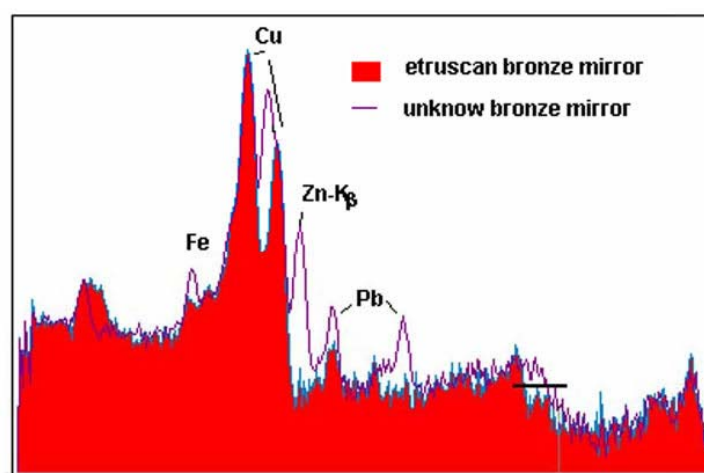


Fig. 6. X-ray spectra of two bronze mirrors – direct excitation mode.

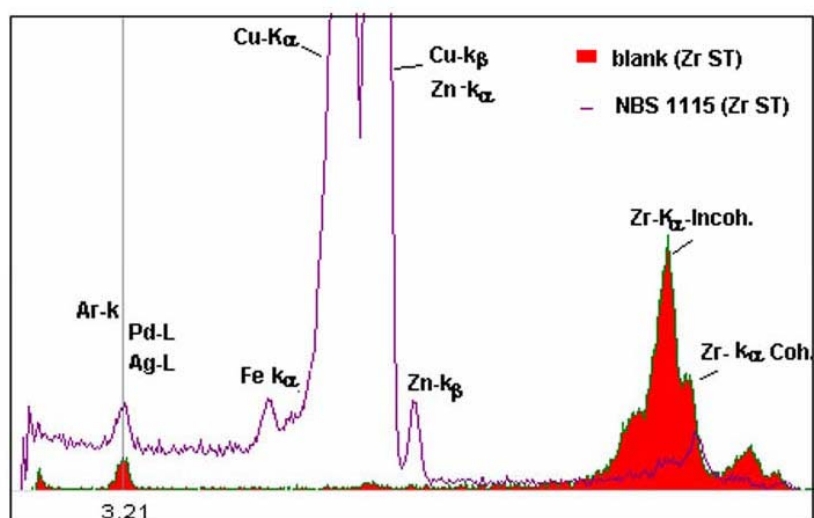


Fig. 7. X-ray spectrum of a NIST brass standard NBS1115 – secondary target excitation mode using Zr target. A blank spectrum (filled) is also shown.

Table 1. Examples of applications of the portable XRF system for characterisation of the works of art.

Application	Experimental conditions	Problem and Results
Easel painting	Direct excitation geometry using 8 mm Sn collimator	Such experimental condition was enough to identify the most of the pigments in all studied master-paintings
Panel painting	Direct excitation geometry using 1mm Ag collimator	Identify the pigments in details of the panel painting in order to determine the palette.
Etruscan bronze mirrors and objects	Direct excitation geometry using 1mm Ag collimator	Determination of Etruscan bronze composition
Egyptian bronze sculptures	Direct excitation geometry using 1mm Ag collimator	Qualitative analysis in fragments, indicated Cu-Pb brass in external side and K, Ca, Fe*, Cu, Pb, in internal part, supposed from soil origin filling.
Renaissance bronze sculptures	Direct excitation geometry using 1cm Ag collimator	Secondary target geometry increase excitation efficiency specially for Sn, Pb and Hg
	Secondary target (Zr) excitation geometry and 1 cm Ag collimator	Quantitative determination for group classification
	Secondary target (Ti) excitation geometry and 1 cm Ag collimator	
Austrian Empire coins	Direct excitation geometry 1 mm Ag collimator	Qualitative analysis, identification of minor and major constituents
	Secondary target (Zr) excitation geometry and 1cm Ag collimator	

From the above one can perfectly see that such a device is well suited for solving analytical tasks in the field operation. The design can be modified to allow also the analysis of light elements as it is suggested by the metallurgical task to replace the element Pb in the alloy by e.g Si. The energy of the characteristic x-rays of Si at 1.74 keV is very low so even absorption in air on the path between sample and detector will affect the signal intensity drastically. In discussion a modification to allow a He flushing of the beam path in both ways for the primary and the fluorescence radiation is possible by a simple attachment unit mounted on the existing design. Digital photographs taken by a fixed mounted camera to determine the measuring position in a reproducible way is an additional alternative for technical improvements.

In its basic available concept the portable system can be considered as a perfect analytical tool for the field application which might be necessary in the future course of the project.

Project performed in cooperation with

Barbara Frank	Atominstitut Vienna University of Technology
Andrzej Markowicz	IAEA Seibersdorf
Samuel Bamford	IAEA Seibersdorf
Ernesto Chinae Cano	IAEA Seibersdorf
Dariusz Wegrzynek	IAEA Seibersdorf
Peter Wobrauschek	Atominstitut Vienna University of Technology
Norbert Zöger	Atominstitut Vienna University of Technology

Peter Wobrauschek
(Project leader)

ANHANG F

Referenzwerte Soil7

IAEA Chemistry Unit

2.2.2 Soil

The **IAEA-Soil-7** sample (top soil to a depth of 10 cm) was collected near Ebensee in Upper Austria at an altitude of 1100 m above sea level. The material was sieved through a 1 cm sieve, then heated at 450°C for 24 hours to destroy organic matter.

The **IAEA-312** soil sample collected from the Sibolga area of northern Sumatra was donated by the Indonesian Atomic Energy Commission. The material was air dried and then ground to pass through a 0.18 mm sieve before being homogenized. After homogenization the material was dispensed into plastic bottles without any further processing.

The **IAEA-375** material (top soil to a depth of 20 cm) was obtained from the "Staryi Viskov" collective farm in Novozybkov, Brjansk, Russia in July 1990. The material was air dried and milled to give a grain size less than 0.3 mm by the Brjansk Centre for Agricultural Radiology and Chemistry and dispatched for further processing to the Agency's Laboratories at Seibersdorf in November 1990.

These materials have been γ-sterilised to ensure long-term stability of the material by inhibiting microbial action.

IAEA Code	IAEA-Soil-7				IAEA-312*				IAEA-375*			
Matrix	Soil				Soil				Soil			
Date of Release	May 1984				January 1991				August 1994			
Unit Size / Price	25g	110US\$			50g	60 US \$			250g	110USS		
Analyte	[mg/kg] ¹	95% C.I.	N	R/I	[mg/kg] ²	95% C.I.	N	R/I	[mg/kg] ²	95% C.I.	N	R/I
Al	47000	44000-51000	24	I								
As	13.4	12.5- 14.2	25	R					2.56	2.24-2.88	6	I
Ba	159	131-196	22	I					335	316-354	6	I
Br	7	3-10	11	I								
Ca	163000	157000-174000	32	I								
Cd	1.3	1.1-2.7	18	I								
Ce	61	50-63	15	R								
Co	8.9	8.4- 10.1	32	R								
Cr	60	49-74	41	R								
Cs	5.4	4.9- 6.4	16	R								
Cu	11	9-13	34	R								
Dy	3.9	3.2-5.3	3	R								
Eu	1	0.9-1.3	10	R								
Fe	25700	25200 - 26300	46									
Ga	10	9-13	3									
Hf	5.1	4.8-5.5	11	R								
Hg	0.04	0.003 - 0.07	5									
K	12100	11300- 12700	27									
La	28	27-29	12	R					17.6	15.3-19.9	5	I
Li	31	15-42	4									
Lu	0.3	0.1-0.4	8									
Mg	11300	11000- 11800	24									
Mn	631	604 - 650	36	R								
Mo	2.5	0.9-5.1	5									
Na	2400	2300 - 2500	33									
Nb	12	7-17	8									
Nd	30	22-34	7	R								
<i>Continued</i>												

2.2.2 Soils, continued

IAEA Code	IAEA-Soil-7				IAEA-312*				IAEA-375*			
Analyte	[mg/kg] ¹	95% C.I.	N	R/I	[mg/kg] ²	95% C.I.	N	R/I	[mg/kg] ²	95% C.I.	N	R/I
Ni	26	21 - 37	30	I					9.7	7.9-11.6	5	I
P	460	460 - 462	3	I								
Pb	60	55 - 71	31	R								
Rb	51	47 - 56	24	R					48	44-52	8	I
Sb	1.7	1.4 - 1.8	18	R								
Sc	8.3	6.9-9.0	22	R								
Se	0.4	0.2 - 0.8	6	I								
Si	180000	169000-201000	11	I								
Sm	5.1	4.8-5.5	12	R								
Sr	108	103- 114	19	R								
Ta	0.8	0.6- 1.0	12	R								
Tb	0.6	0.5-0.9	12	R								
Th	8.2	6.5-8.7	18	R	91.4	81.3-101.5	32	R	5.2	5.0-5.4	26	R
Ti	3000	2600 - 3700	19	I								
U	2.6	2.2-3.3	14	R	16.5	15.7-17.4	29	R	1.86	1.66-2.05	30	R
V	66	59 - 73	18	R								
Y	21	15 - 27	11	R								
Yb	2.4	1.9-2.6	12	R					1.73	1.24-2.22	5	I
Zn	104	101 - 113	44	R								
Zr	185	180-201	15	R								
IAEA Report	IAEA/RL/112				IAEA/AL/036				IAEA/AL/075			

[1] Concentration calculated as a median of the accepted laboratory means

[2] Concentration calculated as a mean of the accepted laboratory means

(N) Number of accepted laboratory means which were used to calculate the recommended or information values and their respective confidence intervals

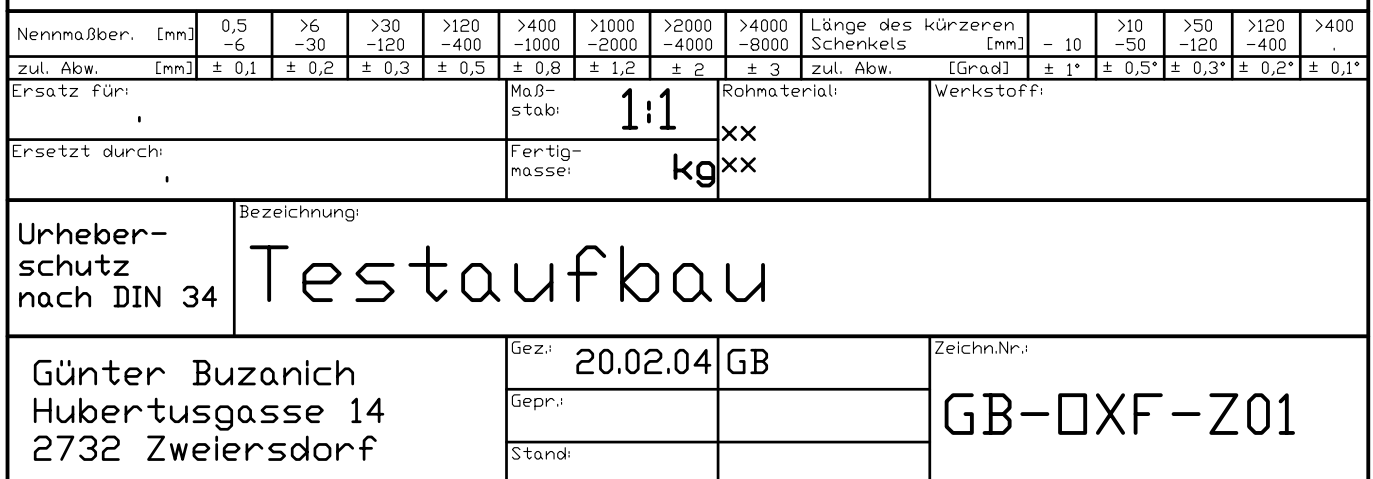
(R/I) Classification assigned to the property value for analyte (Recommended/Information)

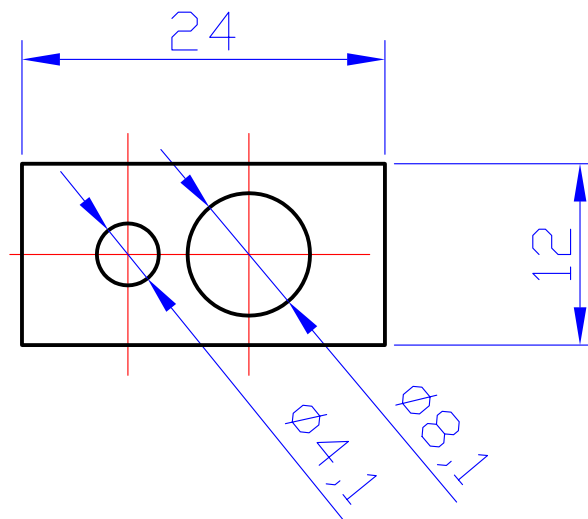
* The material is characterized for its radionuclide content (see paragraph 1.2.3)

The values listed above were established on the basis of statistically valid results submitted by laboratories which had participated in one, or more, international intercomparison exercise organized by IAEA-Chemistry Unit, Agency's Laboratories at Seibersdorf. The details concerning the criteria for qualification as a recommended or information value can be found in the respective reports which are available free of charge upon request. Orders for these materials should be sent to AQCS, Seibersdorf.

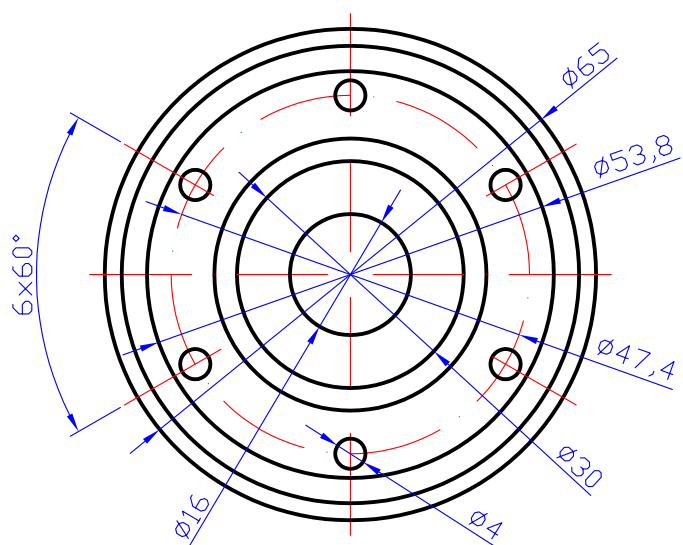
ANHANG

Pläne Testaufbau

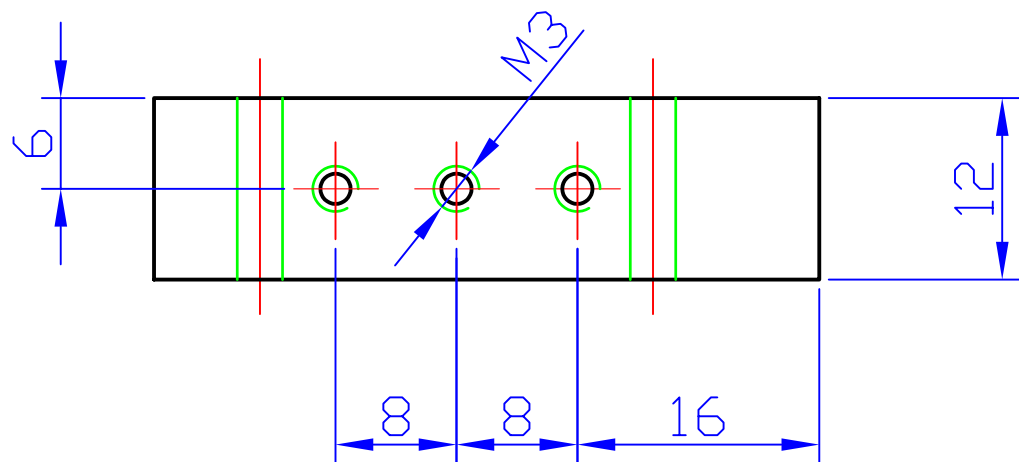




Nennmaßber. [mm]	0,5 -6	>6 -30	>30 -120	>120 -400	>400 -1000	>1000 -2000	>2000 -4000	>4000 -8000	Länge des kürzeren Schenkels [mm]	- 10	>10 -50	>50 -120	>120 -400	>400 .
zul. Abw. [mm]	± 0,1	± 0,2	± 0,3	± 0,5	± 0,8	± 1,2	± 2	± 3	zul. Abw. [Grad]	± 1°	± 0,5°	± 0,3°	± 0,2°	± 0,1°
Ersatz für:					Maßstab: 2:1		Rohmaterial:		Verkstoff:					
Ersetzt durch:					Fertigmasse: kg		xx xx		Al					
Urheber-schutz nach DIN 34		Bezeichnung: Aufnahme Poly.-Koll.												
Günter Buzanich Hubertusgasse 14 2732 Zweiersdorf					Gez.: 18.02.04		GB		Zeichn.Nr.: GB-□XF-03					
					Gepr.:									
					Stand:									



Nennmaßber. [mm]	0,5 -6	>6 -30	>30 -120	>120 -400	>400 -1000	>1000 -2000	>2000 -4000	>4000 -8000	Länge des kürzeren Schenkels [mm]	- 10	>10 -50	>50 -120	>120 -400	>400 -
zul. Abw. [mm]	± 0,1	± 0,2	± 0,3	± 0,5	± 0,8	± 1,2	± 2	± 3	zul. Abw. [Grad]	± 1°	± 0,5°	± 0,3°	± 0,2°	± 0,1°
Ersatz für:					Maßstab:		1:1	Rohmaterial:		Werkstoff:				
Ersetzt durch:					Fertigmasse:		kg	xx xx		Al				
Urheber-schutz nach DIN 34		Bezeichnung: Adapter Oxford-Röhre												
Günter Buzanich Hubertusgasse 14 2732 Zweiersdorf					Gez.: 20.02.04 GB			Zeichn.Nr.: GB-0XF-04						
					Gepr.:									
					Stand:									



Nennmaßber. [mm]	0,5 -6	>6 -30	>30 -120	>120 -400	>400 -1000	>1000 -2000	>2000 -4000	>4000 -8000	Länge des kürzeren Schenkels [mm]	- 10	>10 -50	>50 -120	>120 -400	>400 .
zul. Abw. [mm]	± 0,1	± 0,2	± 0,3	± 0,5	± 0,8	± 1,2	± 2	± 3	zul. Abw. [Grad]	± 1°	± 0,5°	± 0,3°	± 0,2°	± 0,1°
Ersatz für:					Maßstab:	2:1		Rohmaterial:	Werkstoff:					
Ersetzt durch:					Fertigmasse:	kg		xx xx	Al					
Urheber-schutz nach DIN 34		Bezeichnung: Distanzstück												
Günter Buzanich Hubertusgasse 14 2732 Zweiersdorf					Gez.: 19.02.04		GB		Zeichn.Nr.:					
					Gepr.:				GB-□XF-05					
					Stand:									

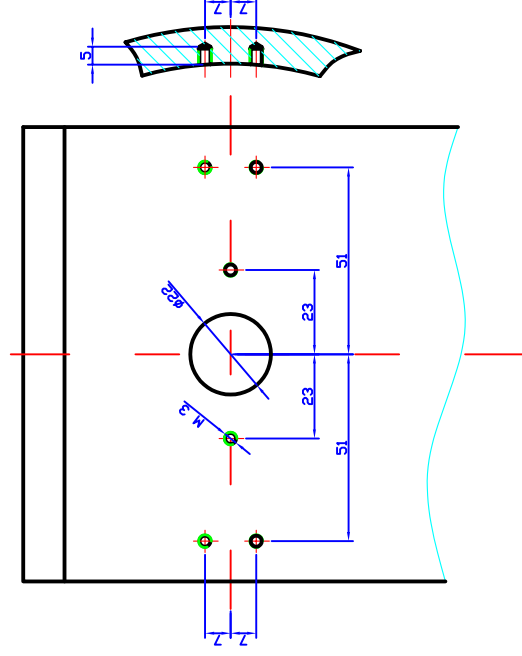
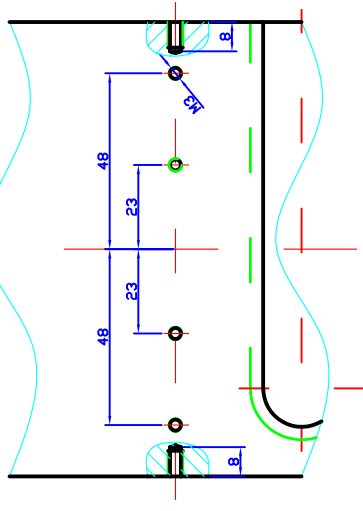




ANHANG

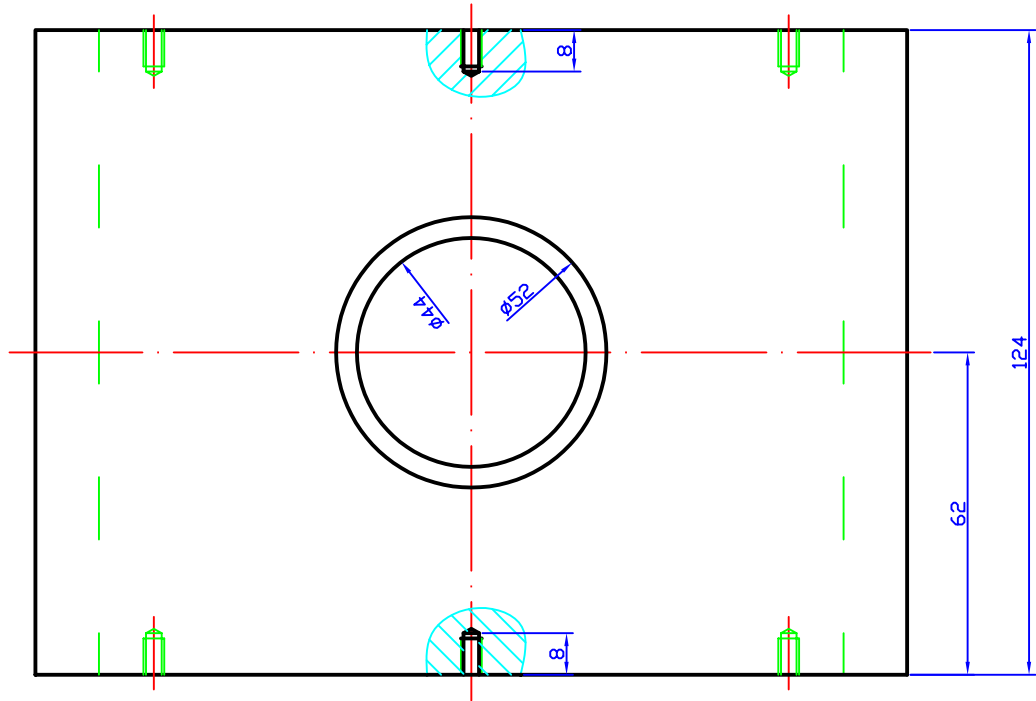
Pläne

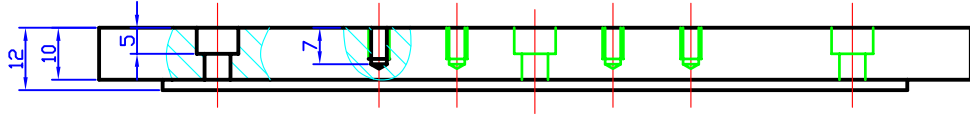
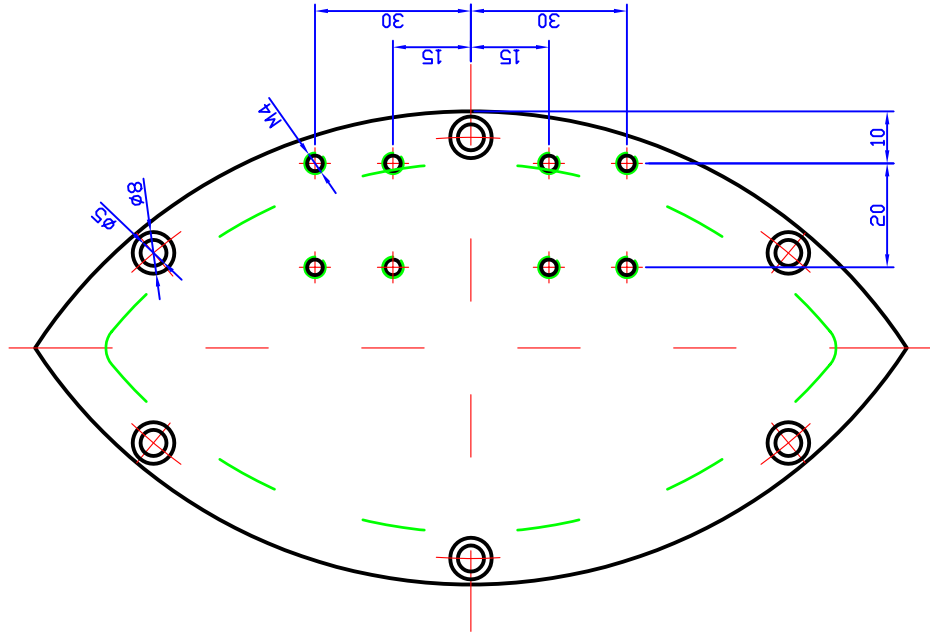
Ansicht E



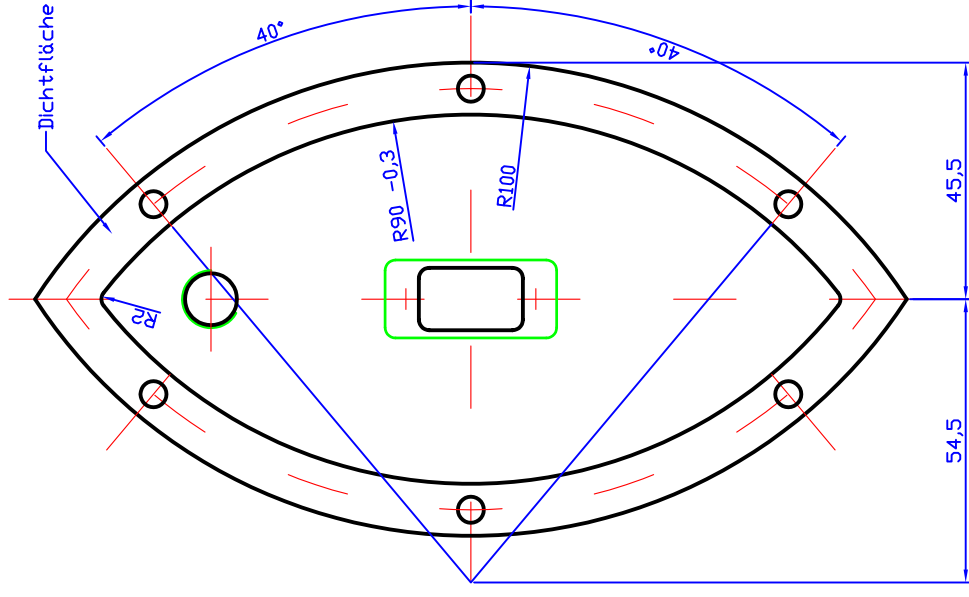
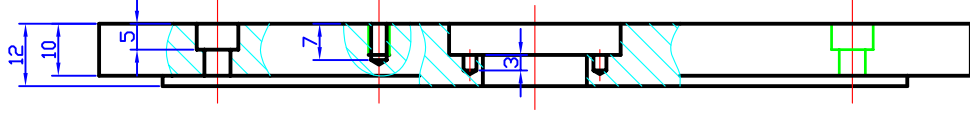
Ansicht D

Herstellung	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040	2041	2042	2043	2044	2045	2046	2047	2048	2049	2050	2051	2052	2053	2054	2055	2056	2057	2058	2059	2060	2061	2062	2063	2064	2065	2066	2067	2068	2069	2070	2071	2072	2073	2074	2075	2076	2077	2078	2079	2080	2081	2082	2083	2084	2085	2086	2087	2088	2089	2090	2091	2092	2093	2094	2095	2096	2097	2098	2099	2100	2101	2102	2103	2104	2105	2106	2107	2108	2109	2110	2111	2112	2113	2114	2115	2116	2117	2118	2119	2120	2121	2122	2123	2124	2125	2126	2127	2128	2129	2130	2131	2132	2133	2134	2135	2136	2137	2138	2139	2140	2141	2142	2143	2144	2145	2146	2147	2148	2149	2150	2151	2152	2153	2154	2155	2156	2157	2158	2159	2160	2161	2162	2163	2164	2165	2166	2167	2168	2169	2170	2171	2172	2173	2174	2175	2176	2177	2178	2179	2180	2181	2182	2183	2184	2185	2186	2187	2188	2189	2190	2191	2192	2193	2194	2195	2196	2197	2198	2199	2200	2201	2202	2203	2204	2205	2206	2207	2208	2209	2210	2211	2212	2213	2214	2215	2216	2217	2218	2219	2220	2221	2222	2223	2224	2225	2226	2227	2228	2229	2230	2231	2232	2233	2234	2235	2236	2237	2238	2239	2240	2241	2242	2243	2244	2245	2246	2247	2248	2249	2250	2251	2252	2253	2254	2255	2256	2257	2258	2259	2260	2261	2262	2263	2264	2265	2266	2267	2268	2269	2270	2271	2272	2273	2274	2275	2276	2277	2278	2279	2280	2281	2282	2283	2284	2285	2286	2287	2288	2289	2290	2291	2292	2293	2294	2295	2296	2297	2298	2299	2300	2301	2302	2303	2304	2305	2306	2307	2308	2309	2310	2311	2312	2313	2314	2315	2316	2317	2318	2319	2320	2321	2322	2323	2324	2325	2326	2327	2328	2329	2330	2331	2332	2333	2334	2335	2336	2337	2338	2339	2340	2341	2342	2343	2344	2345	2346	2347	2348	2349	2350	2351	2352	2353	2354	2355	2356	2357	2358	2359	2360	2361	2362	2363	2364	2365	2366	2367	2368	2369	2370	2371	2372	2373	2374	2375	2376	2377	2378	2379	2380	2381	2382	2383	2384	2385	2386	2387	2388
-------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

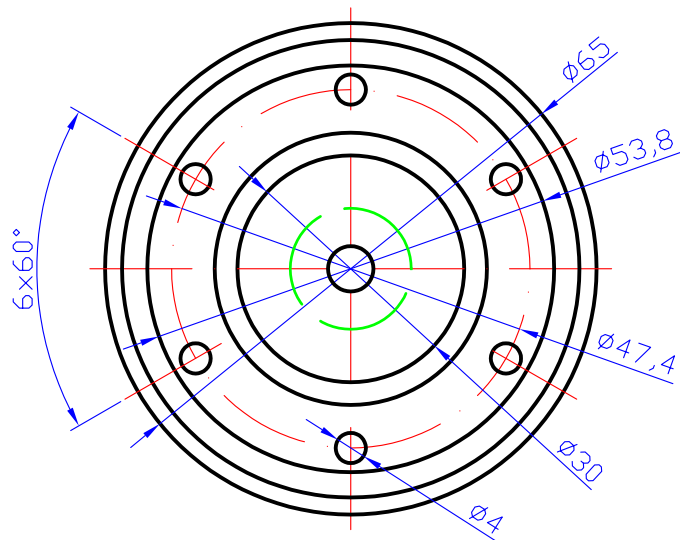
[illegible]



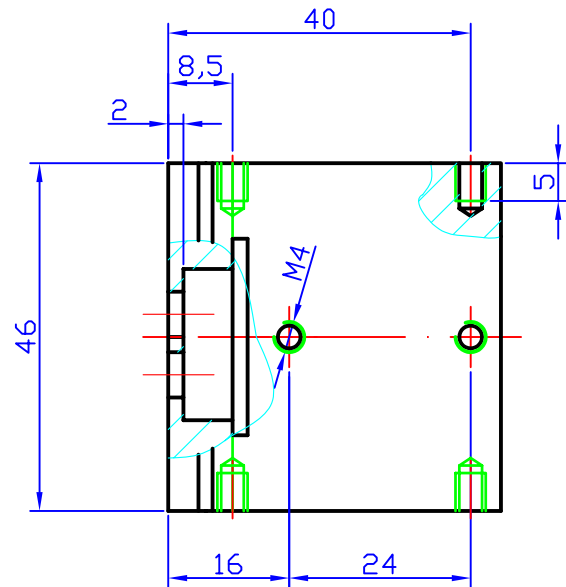
Normenbezeichnung DIN 1026		X6	X10	X15	X20	X25	X30	X35	X40	X45	X50	X55	X60	X65	X70	X75	X80	X85	X90	X95	X100
Zul. Abm. 100 x 100		± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5	± 0,5
Spritzte für																					
Spritzte durch																					
		1:1										kg									
		für Fein- reisen										AL									
Bezeichnung Unheber- schutz nach DIN 34		Deckel Kammer																			
Günter Buzanlich Hubertusgasse 14 2732 Zwiersdorf		Gew 18.03.05 GB										Zeichnung PXR F 003									



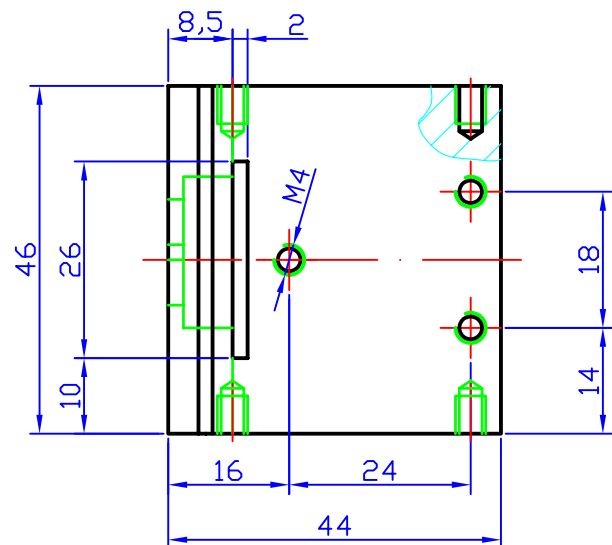
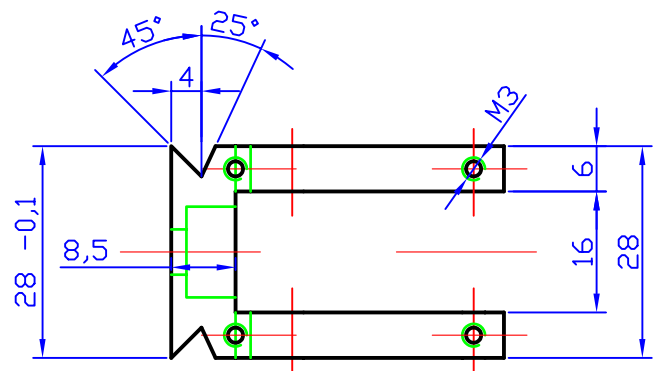
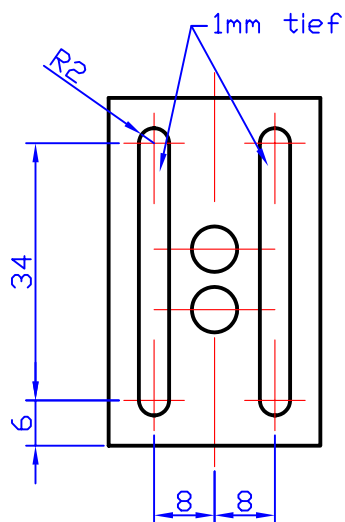
Nennmaß	Dm	X6 0,5	X8 0,7	X10 1,0	X12 1,2	X16 1,6	X20 2,0	X25 2,5	X32 3,2	X40 4,0	X50 5,0	X63 6,3	X80 8,0	X100 10,0
Zielwert	Dm	± 0,1	± 0,2	± 0,3	± 0,4	± 0,5	± 0,6	± 0,8	± 1,0	± 1,2	± 1,6	± 2,0	± 2,5	± 3,2
Schichttiefe	mm													
Erfasst durch		k9												
Beschreibung														
Urheber- schutz nach DIN 34														
Boden Kammer														
Günter Buzanich Hubertusgasse 14 2732 Zwiersdorf	Gew.		18.03.05		GB									
	Gepr.													
	Stunde													
Zählrohr														
PXRF 004 α														



Nennmaßber. [mm]	0,5 -6	>6 -30	>30 -120	>120 -400	>400 -1000	>1000 -2000	>2000 -4000	>4000 -8000	Länge des kürzeren Schenkels [mm]	- 10	>10 -50	>50 -120	>120 -400	>400 .
zul. Abw. [mm]	± 0,1	± 0,2	± 0,3	± 0,5	± 0,8	± 1,2	± 2	± 3	zul. Abw. [Grad]	± 1°	± 0,5°	± 0,3°	± 0,2°	± 0,1°
Ersatz für:					Maßstab:	1:1		Rohmaterial:	Werkstoff:					
Ersetzt durch:					Fertigmasse:	kg		xx xx	Messing					
Urheber-schutz nach DIN 34		Bezeichnung: Adapter Oxford-Röhre												
Günter Buzanich Hubertusgasse 14 2732 Zweiersdorf					Gez.: 25.08.04		GB		Zeichn.Nr.:					
					Gepr.:				PXRF 006					
					Stand:									

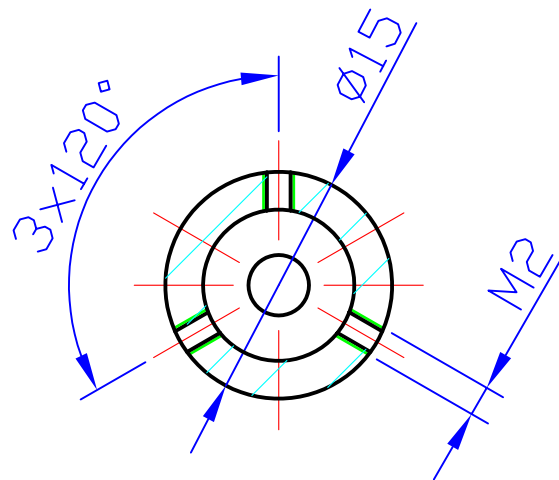


Ansicht A

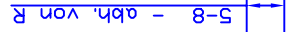
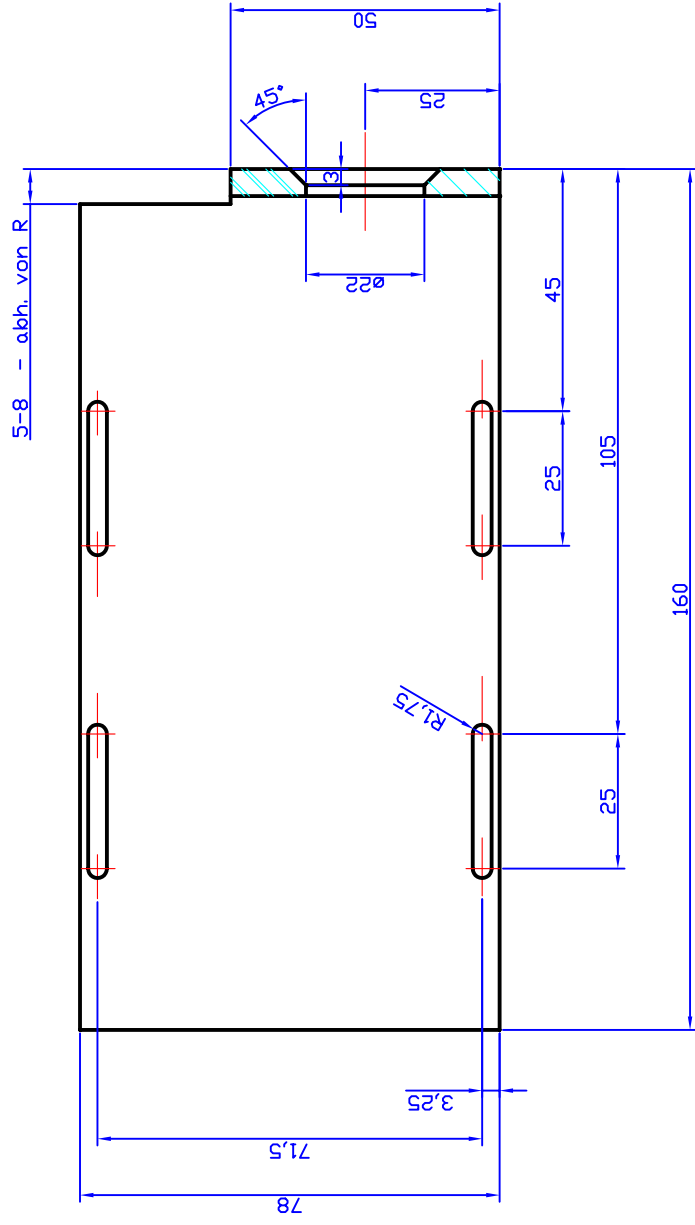


Nennmaßber. [mm]	0,5 -6	>6 -30	>30 -120	>120 -400	>400 -1000	>1000 -2000	>2000 -4000	>4000 -8000	Länge des kürzeren Schenkels [mm]	- 10	>10 -50	>50 -120	>120 -400	>400 .
zul. Abw. [mm]	± 0,1	± 0,2	± 0,3	± 0,5	± 0,8	± 1,2	± 2	± 3	zul. Abw. [Grad]	± 1°	± 0,5°	± 0,3°	± 0,2°	± 0,1°
Ersatz für:					Maß- stab:	1:1		Rohmaterial:	Werkstoff:					
Ersetzt durch:					Fertig- masse:	kg		xx xx	Al					
Urheber- schutz nach DIN 34		Bezeichnung: Führung - Wechsler												
Günter Buzanich Hubertusgasse 14 2732 Zweiersdorf					Gez.:		18.03.05		GB		Zeichn.Nr.:			
					Gepr.:						PXRF 007			
					Stand:									

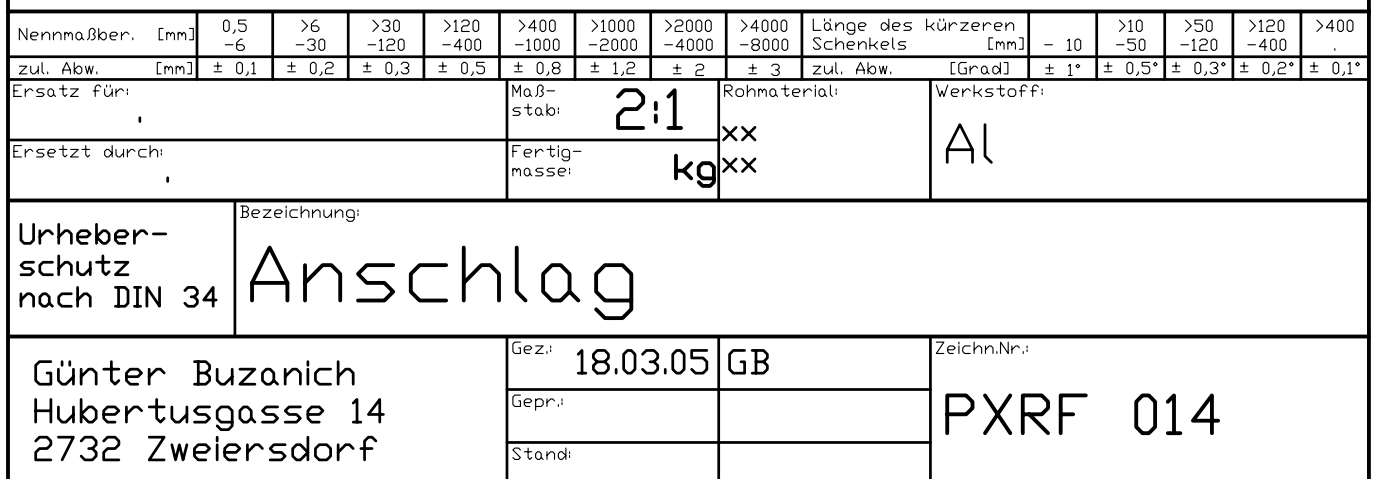


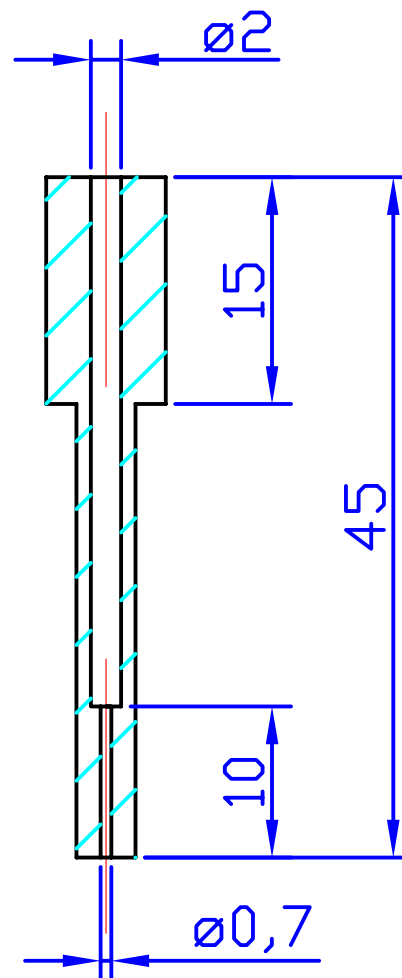


Nennmaßber. [mm]	0,5 -6	>6 -30	>30 -120	>120 -400	>400 -1000	>1000 -2000	>2000 -4000	>4000 -8000	Länge des kürzeren Schenkels [mm]	- 10	>10 -50	>50 -120	>120 -400	>400 .
zul. Abw. [mm]	± 0,1	± 0,2	± 0,3	± 0,5	± 0,8	± 1,2	± 2	± 3	zul. Abw. [Grad]	± 1°	± 0,5°	± 0,3°	± 0,2°	± 0,1°
Ersatz für:					Maßstab:		2:1		Rohmaterial:		Werkstoff:			
Ersetzt durch:					Fertigmasse:		kg		xx xx		Al			
Urheber-schutz nach DIN 34		Bezeichnung: Justierrohr Laser												
Günter Buzanich Hubertusgasse 14 2732 Zweiersdorf					Gez:		18.03.05		GB		Zeichn.Nr.:			
					Gepr.:						PXRF 012			
					Stand:									

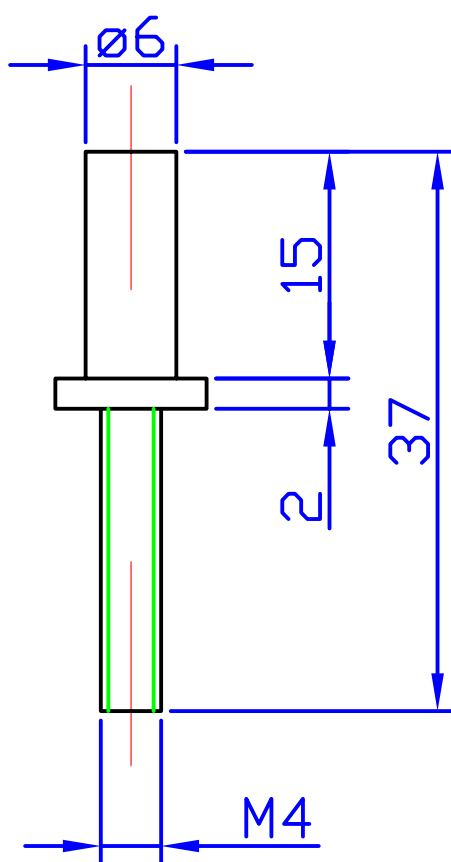


Örnek

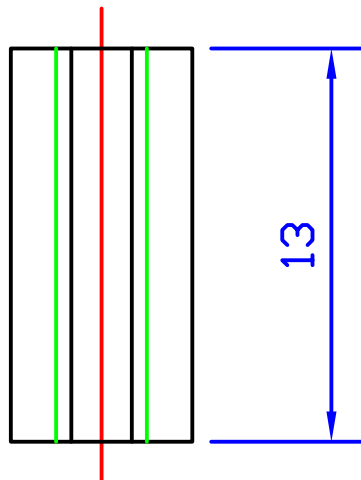
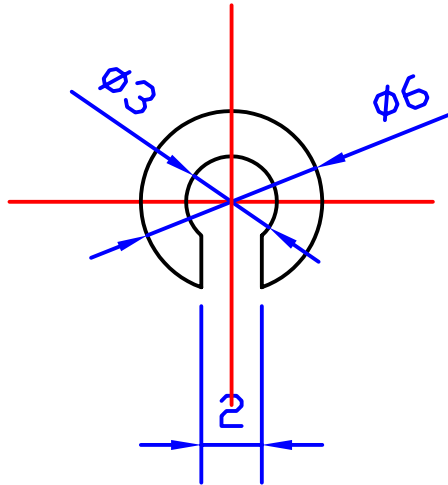




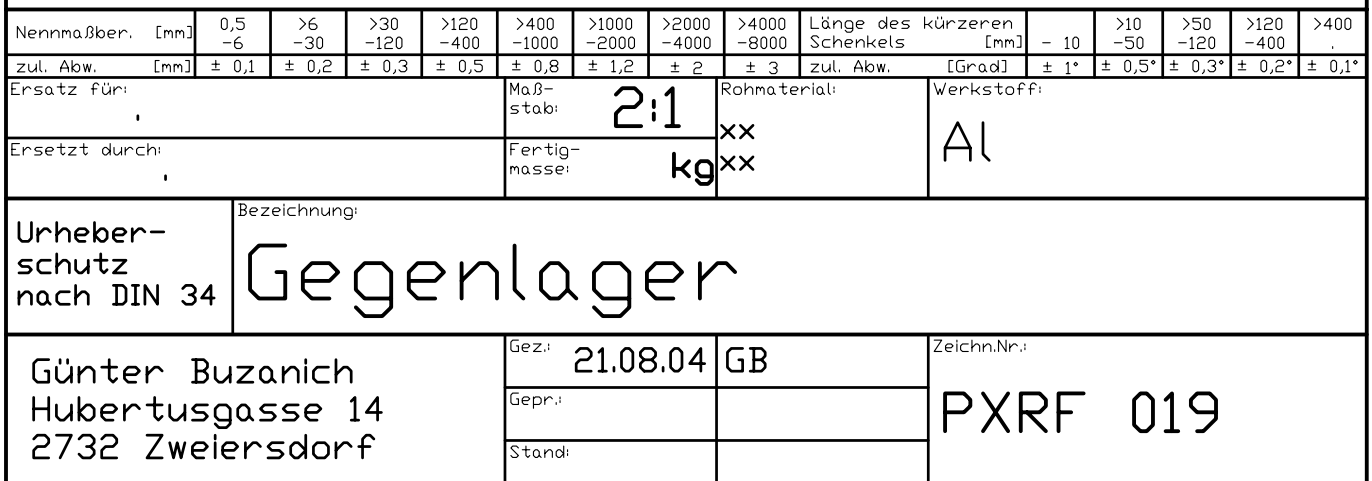
Nennmaßber. [mm]	0,5 -6	>6 -30	>30 -120	>120 -400	>400 -1000	>1000 -2000	>2000 -4000	>4000 -8000	Länge des kürzeren Schenkels [mm]	- 10	>10 -50	>50 -120	>120 -400	>400 .
zul. Abw. [mm]	± 0,1	± 0,2	± 0,3	± 0,5	± 0,8	± 1,2	± 2	± 3	zul. Abw. [Grad]	± 1°	± 0,5°	± 0,3°	± 0,2°	± 0,1°
Ersatz für:					Maß- stab:		2:1		Rohmaterial:		Werkstoff:			
Ersetzt durch:					Fertig- masse:		kg		xx xx		Messing			
Urheber- schutz nach DIN 34		Bezeichnung: Kollimator												
Günter Buzanich Hubertusgasse 14 2732 Zweiersdorf					Gez.: 21.08.04		GB		Zeichn.Nr.:					
					Gepr.:				PXRF 015					
					Stand:									

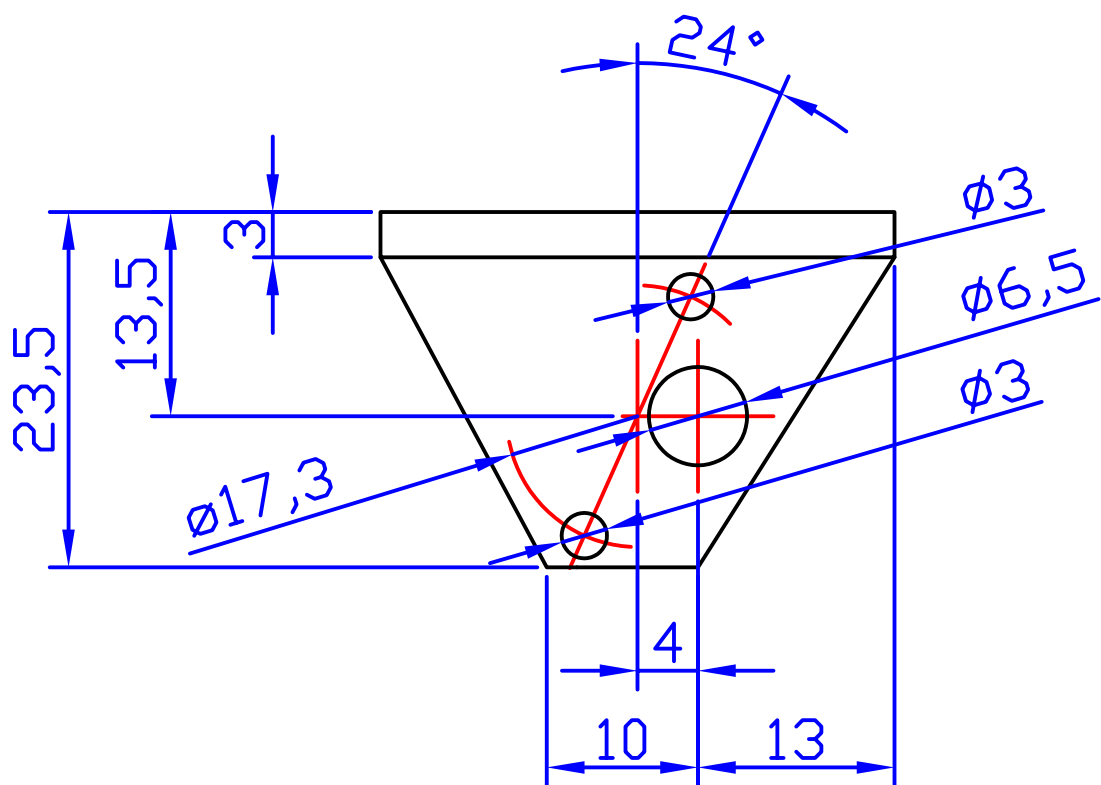


Nennmaßßer. [mm]	0,5 -6	>6 -30	>30 -120	>120 -400	>400 -1000	>1000 -2000	>2000 -4000	>4000 -8000	Länge des kürzeren Schenkels [mm]	- 10	>10 -50	>50 -120	>120 -400	>400 -
zul. Abw. [mm]	± 0,1	± 0,2	± 0,3	± 0,5	± 0,8	± 1,2	± 2	± 3	zul. Abw. [Grad]	± 1°	± 0,5°	± 0,3°	± 0,2°	± 0,1°
Ersatz für:					Maß- stab:		2:1		Rohmaterial:		Werkstoff:			
Ersetzt durch:					Fertig- masse:		kg		xx xx		Stahl			
Urheber- schutz nach DIN 34		Bezeichnung: Gewindespindel												
Günter Buzanich Hubertusgasse 14 2732 Zweiersdorf					Gez.:		21.08.04 GB		Zeichn.Nr.:					
					Gepr.:				PXRF 016					
					Stand:									



Nennmaßber. [mm]	0,5 -6	>6 -30	>30 -120	>120 -400	>400 -1000	>1000 -2000	>2000 -4000	>4000 -8000	Länge des kürzeren Schenkels [mm]	- 10	>10 -50	>50 -120	>120 -400	>400 .
zul. Abw. [mm]	± 0,1	± 0,2	± 0,3	± 0,5	± 0,8	± 1,2	± 2	± 3	zul. Abw. [Grad]	± 1°	± 0,5°	± 0,3°	± 0,2°	± 0,1°
Ersatz für:					Maß- stab:		4:1		Rohmaterial:		Verkstoff:			
Ersetzt durch:					Fertig- masse:		kg		xx xx		Stahl			
Urheber- schutz nach DIN 34		Bezeichnung:												
		Kupplungsadapter												
Günter Buzanich Hubertusgasse 14 2732 Zwersdorf					Gez:		20.10.05		GB		Zeichn.Nr.: PXRF 018			
					Gepr:									
					Stand:									





Nennmaßber. [mm]	0,5 -6	>6 -30	>30 -120	>120 -400	>400 -1000	>1000 -2000	>2000 -4000	>4000 -8000	Länge des kürzeren Schenkels [mm]	- 10	>10 -50	>50 -120	>120 -400	>400 .
zul. Abw. [mm]	± 0,1	± 0,2	± 0,3	± 0,5	± 0,8	± 1,2	± 2	± 3	zul. Abw. [Grad]	± 1°	± 0,5°	± 0,3°	± 0,2°	± 0,1°
Ersatz für:					Maßstab:		2:1		Rohmaterial:		Werkstoff:			
Ersetzt durch:					Fertigmasse:		kg		xx xx		Al			
Urheber- schutz nach DIN 34		Bezeichnung: Motorplatte												
Günter Buzanich Hubertusgasse 14 2732 Zweiersdorf					Gez.:		21.08.04 GB		Zeichn.Nr.: PXRF 020					
					Gepr.:									
					Stand:									