



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
Vienna University of Technology

## D I P L O M A R B E I T

# **Technische Verbesserungen an einem Spektrometer für Niederleistungs-Totalreflexions- Röntgenfluoreszenzanalyse und Anwendungen bei Umweltproben**

ausgeführt am Atominstitut der Technischen Universität Wien  
Stadionallee 2  
1020 Wien

unter Anleitung von  
**ao. Univ.-Prof. i. R. Projektass. Dipl.-Ing. Dr. Peter Wobrauschek**

durch  
**Josef Prost**  
Hohlweggasse 32/2/6  
1030 Wien

Wien, am 01. Februar 2012



## Kurzfassung

Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) ist ein sehr geeignetes und vielseitiges Verfahren zur chemischen Analyse von Spurenelementen im Bereich von ng/g (Konzentrationen) oder pg (absolut). Die Konstruktion eines kompakten, nicht laborgebundenen Spektrometers eröffnet den Weg zu einer Vielzahl neuer Anwendungen. Aus diesem Grund wurde im Atominstitut ein Spektrometer mit kompakten Abmessungen, das mit einer 50 W Niederleistungs-Röntgenröhre mit Mo-Anode, einer anschließenden Mo/Si-Multilayer-Monochromatoreinheit und einem peltiergekühlten, ohne flüssigen Stickstoff auskommenden, Silizium-Drift-Detektor (SDD) mit 100 mm<sup>2</sup> aktiver Fläche betrieben wird, konstruiert.

In der vorliegenden Diplomarbeit wurden einige technische Verbesserungen an diesem Niederleistungs-Spektrometer durchgeführt. Zur Erleichterung der Justierung und zur Stabilisierung des Strahlengangs wurden zwei Goniometeranordnungen gebaut. Dadurch konnte ein kontinuierlicher Betrieb von mehreren Stunden täglich gewährleistet werden, ohne dass sich die Anlage von selbst dejustiert. Im Fall einer Dejustierung durch äußere Einflüsse konnte der Reflex mit dem neuen Goniometer leicht wieder gefunden werden.

Die Einsetzbarkeit des Spektrometers in der quantitativen Analyse von Innenraum-Aerosolen wurde getestet. Da die Ausdehnung der jeweiligen Proben aufgrund der Konstruktion des Dekati<sup>TM</sup>-Sammlers die detektierbare Fläche überstieg, erfolgte die quantitative Analyse über die Abschätzung von Geometriefaktoren. Die Messung der Aerosolproben mit dem kommerziellen Spektrometer Atomika 8030C lieferte vergleichbare Ergebnisse. Da sich die Aerosolkonzentration in der uns umgebenden Luft ständig ändert, lässt sich über die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Messungen keine klare Aussage treffen.

Für die Abschätzung der Geometriefaktoren wurde die Nanoliter-Applikationseinheit des Röntgenlabors soweit modifiziert, dass bestimmte Punkte auch auf Quarzreflektoren mit zufriedenstellender Genauigkeit angefahren werden können. Damit konnten die Punktmuster der Aerosolproben mit Standards bekannter Konzentration und jeweils 500 nl Tropfenvolumen nachpipettiert und simuliert werden.



## Abstract

Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis (TXRF) is a very suitable and versatile method for chemical analysis of trace elements with detection limits for concentrations in the ng/g range and in the pg range for absolute sample masses. The construction of a compact spectrometer, which is not bound on the stationary use in a laboratory, opens the door to a multitude of new applications. Thus a compact spectrometer, operating with a 50 W low power x-ray tube with Mo anode, a Mo/Si multilayer monochromator unit and a Peltier cooled silicon drift detector (SDD) with 100 mm<sup>2</sup> active area, which therefore does not rely on liquid nitrogen, was constructed at the Atominstitut x-ray laboratory.

In this diploma thesis several technical improvements have been realized on this low power TXRF spectrometer. Two goniometers have been constructed in order to ease the adjustment and stabilization of the x-ray beam. Thus a continuous operation for several hours a day without losing the reflex could be achieved. In case of misadjustment due to external influences the reflex could easily be found again by use of the new goniometers.

The applicability of the spectrometer in quantitative analysis of indoor aerosols has been tested. As the samples had a larger area than could be detected due to the construction of the Dekati™ sampler, quantitative analysis was performed by the estimation of geometry factors. The measurement of these aerosol samples with the commercially available spectrometer Atomika 8030C lead to comparable results. As the aerosol concentration in air is never constant, no clear statements about reproducibility and accuracy of the measurements can be made.

For the estimation of the geometry factors the nanoliter application unit of the x-ray laboratory was modified in order to reach defined points on the surface of quartz reflectors with satisfying accuracy. Thus the point patterns of the aerosol samples could be reproduced and simulated by pipetting of standard solutions with known concentrations and a droplet volume of 500 nl for each point.



# Danksagungen

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

Herrn *ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Peter Wobrauschek* für die Betreuung und Unterstützung, die Einführung in ein interessantes Fachgebiet, sowie für die Möglichkeit, an einem seiner Projekte mitarbeiten zu dürfen,

Frau *ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Christina Strelj* für die freundliche Aufnahme in ihrer Arbeitsgruppe,

Herrn *Dipl.-Ing. Dr. Peter Kregsamer* für seine Hilfe und Unterstützung bei technischen und wissenschaftlichen Fragestellungen,

Herrn *Dipl.-Ing. Bernhard Pemmer* für seine Hilfe und technischen Anregungen beim Aufbau des Spektrometers,

Frau *Dipl.-Ing. Franziska Stadlbauer* und Herrn *Dipl.-Ing. Alexander Wastl, BSc* für die Einführung in verschiedene Aspekte der Labortätigkeit,

sowie bei der gesamten *Arbeitsgruppe* des Röntgenlabors für das angenehme Arbeitsklima und die Möglichkeit zu anregenden und lehrreichen Gesprächen.

Der Werkstätte des Atominstututs und ihrem Leiter *Ing. Herbert Hartmann* für die schnelle und gewissenhafte Herstellung von Bauteilen,

sowie Herrn *Walter Klikovich* für die verlässliche und genaue Umsetzung vieler unserer Pläne.

Ein besonderer Dank gebührt dem IAEA X-ray Fluorescence Laboratory unter der Leitung von *Dr. Andrzej Markowicz* für die Leihgabe des Dekati PM10-Impaktors.

Zuletzt möchte ich mich noch bei meiner *Familie* bedanken, die mir dieses Studium ermöglicht und mich dabei vorbehaltlos unterstützt hat.



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation .....	3
2. Theorie .....	4
2.1 Historisches .....	4
2.2 Das Bohrsche Atommodell .....	5
2.3 Das elektromagnetische Spektrum .....	7
2.4 Röntgenstrahlung .....	8
2.4.1 Allgemeines.....	8
2.4.2 Erzeugung von Röntgenstrahlung .....	9
2.4.3 Arten von Röntgenstrahlung .....	10
2.4.4 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie.....	14
2.5 Röntgenfluoreszenzanalyse .....	20
2.5.1 Allgemeines.....	20
2.5.2 Detektion von Röntgenstrahlen.....	21
2.5.3 Quantitative Analyse .....	26
2.5.4 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) .....	29
3. Experimentelle Komponenten.....	35
3.1 Niederleistungs-Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (Low Power TXRF) .....	35
3.1.1 Funktionsweise und Aufbau .....	35
3.1.2 Vorgenommene Veränderungen .....	40
3.1.3 Ni-Problem .....	46
3.2 Atomika 8030C .....	48
3.3 Nanoliter-Applikationseinheit.....	50
3.3.1 Grundlegendes und Aufbau.....	50
3.3.2 Vorgenommene Änderungen .....	50
3.3.3 Aufbringen von Proben .....	54
3.4 Dekati PM10-Impaktor .....	55
3.4.1 Funktionsweise des Dekati PM10-Impaktors .....	55
3.4.2 Aufbau und Bedienung.....	57
3.4.3 Bounce-Off.....	60
4. Ergebnisse .....	62
4.1 Low Power-TXRF.....	62
4.1.1 Aufwärmphase .....	62
4.1.2 Quantifikation.....	65
4.2 Aerosolmessungen .....	69

4.2.1 Vorbereitung.....	69
4.2.2 Quantitative Analyse von Aerosolproben .....	83
5. Conclusio und Ausblick .....	93
A. Anhang .....	95
A.1 NIST 1643e-Zertifikat .....	95
A.2 Technische Zeichnungen .....	97
A.2.1 Nanoliter-Applikationseinheit .....	97
A.2.2 ML-Goniometer.....	98
A.2.3 TXRF-Goniometer .....	101
Literaturverzeichnis.....	104

*„Mehr als die Vergangenheit interessiert mich die Zukunft,  
denn ich gedenke, in ihr zu leben.“*  
Albert Einstein

## 1. Einleitung und Motivation

Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) ist eine analytische Methode, mit welcher sich Spurenelemente bis zu einer unteren Grenze von wenigen Pikogramm ( $10^{-12}$  g) qualitativ und quantitativ zerstörungsfrei nachweisen lassen. Daher wird TXRF heute in vielen verschiedenen Bereichen eingesetzt, von Umweltanalytik über die Analyse von archäologischen Objekten bis hin zur Forensik.

Gelingt es nun, ein TXRF-Spektrometer in solch kompakten Abmessungen zu konstruieren, dass es nicht nur stationär in einem Labor betrieben, sondern auch leicht transportiert werden kann, erweitern sich die Einsatzmöglichkeiten weiter, wie zum Beispiel Vor-Ort-Untersuchungen von Trinkwasser- oder Aerosolproben.

Mit dieser Intention wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Dipl.-Ing. Christian Felling [10] im Jahr 2010 ein kompaktes Spektrometer für Niederleistungs-Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (Low Power TXRF) geplant und konstruiert.

Das Hauptziel der vorliegenden Diplomarbeit war es, dieses Low Power TXRF-Spektrometer so weit technisch zu verbessern, dass ein kontinuierlicher Betrieb bei stabiler Justierung möglich wurde. Es sollte auch die Qualität des Gerätes bezüglich der Quantifikation von Proben bekannter Zusammensetzung getestet bzw. verifiziert werden.

Eine interessante mögliche Anwendung für dieses Spektrometer ist die quantitative Analyse von Aerosolproben. Das Thema Aerosole ist gegenwärtig von sehr großem Interesse, nicht nur ihre gesundheitlichen Aspekte sondern auch ihre Wirkung auf Wetter und Klima. Für chemische Elemente, die nur in sehr geringen Mengen in der Luft vorkommen ( $\text{pg/m}^3$ ), ist TXRF eine denkbar geeignete Analysemethode. Ein weiterer Vorteil von TXRF ist auch, dass es möglich ist, die Aerosole direkt auf einen Probenträger zu sammeln, der ohne weitere chemische Aufbereitung analysiert werden kann. Gesammelt wurde ausschließlich im Inneren des Institutsgebäudes.

Das zweite Ziel dieser Diplomarbeit war es daher, eine Methode zu finden, Aerosolproben quantitativ mit dem Low Power TXRF-Spektrometer quantitativ zu analysieren. Dazu sollte ein Geometriefaktor abgeschätzt werden, der den Anteil der Aerosolprobe angibt, der auch tatsächlich detektiert wird. Damit sollte es möglich sein, die Ergebnisse auf die gesamte auf dem Probenträger befindliche Aerosolprobe hochzurechnen.

## 2. Theorie

### 2.1 Historisches

Bereits im Altertum wurde über die Verwendung von Spiegeln und Linsen berichtet. Auch die Lichtbrechung war damals schon bekannt. Die Vorstellung, dass alle Materie aus kleinsten unteilbaren Bestandteilen („Atome“, von gr. *átomos* = unteilbar), kann ebenfalls schon auf antike Philosophen zurückgeführt werden, namentlich auf *Leukipp* und seinen Schüler *Demokrit* (5. Jh. v. Chr.). [1] [2]

Die ersten systematischen Untersuchungen von „weißem“ Sonnenlicht mit Hilfe eines Prismas gehen auf *Newton* (1664, veröffentlicht 1672) zurück. Hierbei erkannte Newton, dass das „weiße“ Licht beim Durchgang durch das Prisma in sämtliche Regenbogenfarben aufgespalten wird (d.i. der sichtbare Bereich des Lichtes, ca. 400-700nm). Diese Aufspaltung nannte Newton „Spektrum“. [1]

Das bekannte Spektrum wurde um 1800 durch die Entdeckung des Infrarot- (IR) durch *Herschel* und des Ultraviolett (UV)-Bereichs durch *Ritter* erweitert. [1]

*Young* erkannte 1802 als erster den Zusammenhang zwischen Spektralfarbe und Wellenlänge. 1814 entdeckte *Fraunhofer*, als er den Versuch Newtons mit wesentlich verbesserter Auflösung wiederholte, dass im bisher als kontinuierlich angenommenen Sonnenspektrum bestimmte Bereiche fehlen und entdeckte somit die Absorptionslinien (Fraunhofer-Linien). [1]

Die moderne optische Spektroskopie wurde 1859 von *Kirchhoff* und *Bunsen* begründet, indem sie die Korrespondenz zwischen diesen Absorptionslinien und den Emissionslinien bekannter Elemente nachwies. Im Zuge dieser Arbeiten wurden auch die Elemente Cäsium (Cs) und Rubidium (Rb) entdeckt. [1]

1895 entdeckte *Röntgen* die nach ihm benannte Strahlung. Die Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallgittern durch *Laue* (1912) führte zur Entwicklung der Röntgendiffraktometrie zur Strukturbestimmung. Vater und Sohn *Bragg* formulierten das fundamentale Gesetz für die Reflexion von Röntgenstrahlung an den Gitterebenen eines Kristalls (Bragg-Gleichung). [2]

*Moseley* fand 1913 einen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge bzw. Energie der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elements und dessen Ordnungszahl und schuf damit die Grundlage für die Anwendung von Röntgenstrahlung in der Spektroskopie. [3]

1923 entdeckte *Compton* neben dem nach ihm benannten Effekt (inkohärente Streuung von Röntgenstrahlung), dass die Reflektivität bei Verwendung sehr flacher Targets unterhalb eines bestimmten Grenzwinkels (wenige mrad) sehr stark ansteigt (Totalreflexion). [3]

Mitte der 1940er-Jahre wurden die ersten Röntgenspektrometer (XRF = Röntgenfluoreszenzanalyse) gebaut. Seither hat sich XRF zu einem der wichtigsten spektrochemischen Analyseverfahren entwickelt. Klassische XRF hat jedoch die Nachteile, dass eine quantitative Analyse von in sehr geringen Mengen vorliegenden Spurenelementen

nicht möglich ist und dass immer auch Matrixeffekte vorliegen, die zu systematischen Fehlern führen. Trotz vieler Verbesserungsversuche ist die konventionelle XRF gegenüber neueren spektroskopischen Verfahren (AAS, ICP-MS) in den Hintergrund geraten. [3]

Eine entscheidende Verbesserung stellt die Idee dar, sich den Effekt der Totalreflexion zur Anregung der Probe zunutze zu machen. *Yoneda* und *Honiuchi* entwickelten daher 1971 das Konzept der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF). Damit ist eine Spurenelementanalyse sehr geringer Probenmengen bei streifendem Einfall der anregenden Röntgenstrahlung möglich. Die Nachweisgrenzen liegen heute meist im pg-Bereich (bei der Verwendung von Synchrotronstrahlung sind sogar Nachweisgrenzen im fg-Bereich möglich). [3] [4]

Die 1983 gemachte Entdeckung *Beckers*, dass die Intensität der Fluoreszenzstrahlung vom Einfallswinkel abhängt, eröffnete eine neue Möglichkeit zum Einsatz von TXRF, namentlich die Untersuchung dünner Oberflächen und oberflächennaher Schichten. [3]

## 2.2 Das Bohrsche Atommodell

*Gustav Kirchhoff* (1824-1887) und *Robert Bunsen* (1811-1899) stellten 1859 fest, dass Atome einer bestimmten Sorte nur Licht mit für diese Atomsorte charakteristischen Wellenlängen absorbieren oder emittieren können (Absorptions- bzw. Emissionsspektrum). Umgekehrt ist es damit auch möglich, aus vorhandenen Absorptions- bzw. Emissionslinien auf das zugehörige Element zu schließen (Spektralanalyse). [2]

Anhand des Wasserstoffatoms erkannte *Johann Jakob Balmer* (1825-1888), dass ein Emissionsspektrum aus einer Serie von Linien besteht, deren Wellenzahlen  $\nu$  einem einfachen Gesetz gehorchen:

$$\nu = Ry \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2.1)$$

wobei nur die ganzzahligen Werte  $n_1 = 2$  und  $n_2 = 3, 4, 5, \dots$  auftraten (Balmer-Serie).

$Ry = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$  ist die sog. Rydbergkonstante (*Janne Rydberg*, 1854-1920). [2]

Die Linienserien für  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 3$  wurden später von *Theodore Lyman* (1874-1954) bzw. *Friedrich Paschen* (1865-1947) entdeckt (Lyman-Serie, Paschen-Serie). [2]

Diese experimentellen Resultate konnten als erstes von *Niels Bohr* (1885-1962), ausgehend vom Rutherford'schen Atommodell, exakt berechnet werden (Bohr'sches Atommodell, 1913). Da im Rutherford'schen Atommodell die Elektronen bei der Bewegung um den Kern ständig Energie abstrahlen müssten, wären stabile Elektronenbahnen nicht möglich und die Elektronen würden in kürzester Zeit in den Kern stürzen. Dies ergäbe auch eine Diskrepanz zu den experimentell beobachteten diskreten Linienspektren.

Bohr baute sein Atommodell daher auf folgenden drei Postulaten auf (*Bohrsche Postulate*): [5]

- Die Elektronen bewegen sich nur auf ganz bestimmten Bahnen mit der Energie  $E_N$  um den Atomkern.
- Die Bewegung der Elektronen auf diesen Bahnen erfolgt strahlungslos. Ein Elektron kann unter Emission von Strahlung von einer höherenergetischeren Bahn  $m$  auf eine niederenergetischere  $n$  unter Emission eines Photons mit der Energie

$$E = h\nu = E_m - E_n \quad (2.2)$$

übergehen.

- Mit wachsendem Bahnradius erfolgt der Übergang auf klassische Verhältnisse. (*Korrespondenzprinzip*)

Aufbauend auf diese Postulate bewegen sich die Elektronen im Bohrschen Atommodell strahlungslos, auf Kreisbahnen um den gemeinsamen Schwerpunkt von Elektron und Kern, wobei Zentripetalkraft und Coulombkraft gleichgesetzt werden. Da das Elektron quantenmechanisch auch als Welle beschrieben werden kann, muss der Kreisumfang der Elektronenbahn ein ganzzahliges Vielfaches der de-Broglie-Wellenlänge sein. Aus der Quantisierung des Bahnradius ergibt sich, wie im ersten Postulat gefordert, die Quantisierung der Energie. [2]

Damit können die oben erwähnten Emissionsspektren gut erklärt werden. Die eindeutige Zuordnung dieser Linienspektren zu einem Element folgt aus den unterschiedlichen Bahnradien aufgrund unterschiedlicher Kernmassen. [2]

## 2.3 Das elektromagnetische Spektrum

Das uns am besten bekannte sichtbare Licht stellt nur einen kleinen Ausschnitt des elektromagnetischen Spektrums dar. Elektromagnetische Wellen sind gekoppelte elektrische und magnetische Felder, die sich im Raum ausbreiten. Die Energie einer elektromagnetischen Welle ist gegeben durch [1]

$$E = h\nu \quad (2.3)$$

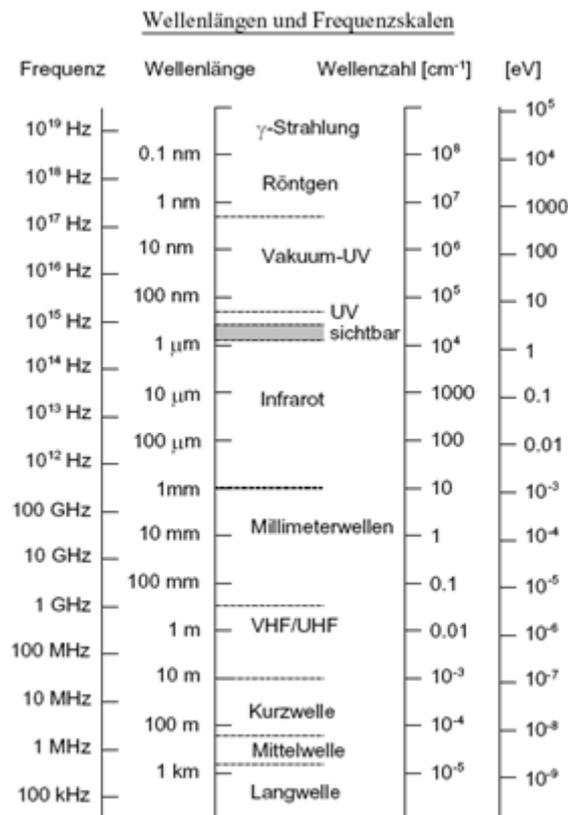


Abbildung 2.1: Übersicht über das elektromagnetische Spektrum [6]

Die Bereiche des elektromagnetischen Spektrums sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

Die Bindungsenergien der K-Elektronen liegen mit Ausnahme der ersten drei Elemente im Röntgenbereich (Be:  $Z = 4$ ,  $E_K = 0,11$  keV; U:  $Z = 92$ ,  $E_K = 115,6$  keV). [1]

## 2.4 Röntgenstrahlung

### 2.4.1 Allgemeines

1895 entdeckte *Wilhelm Conrad Röntgen* (1845-1923) beim Experimentieren mit Gasentladungsröhren eine neue Art von Strahlung, die feste Stoffe und menschliches Gewebe durchdringen konnte. Da er sich über deren Natur noch nicht im Klaren war, nannte er sie X-Strahlen. Für diese Entdeckung erhielt Röntgen 1901 den Nobelpreis für Physik. Bald darauf wurde diese Strahlung dem Entdecker zu Ehren im deutschsprachigen Raum *Röntgenstrahlung* genannt, während in vielen anderen Sprachen die ursprüngliche Benennung beibehalten wurde (X-Rays, Rayons X usw.). [2] [3]

Röntgenstrahlung ist elektromagnetische Strahlung im Energiebereich von etwa 0,1 bis 100 keV, im Unterschied zur Gammastrahlung ist Röntgenstrahlung auf Vorgänge in der Atomhülle zurückzuführen. [2]

Es können folgende Bereiche unterschieden werden: [1]

- 0,1 bis 1 keV: weiche Röntgenstrahlung  
Hier hat der chemische Bindungszustand noch einen (geringen) Einfluss auf die Linienenergien und Intensitäten.
- 1 keV bis 25 keV: klassischer Bereich der Röntgenanalytik
- 25 keV bis 120 keV  
prinzipiell für chemische Analyse verwendbar, aber aus Strahlenschutzgründen eher vermieden
- 120 keV: harte Röntgenstrahlung  
technische Radiographie

Die Beziehung zwischen Energie und Frequenz bzw. Wellenlänge von Röntgenstrahlung ist gegeben durch [6]

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.4a)$$

bzw. nach Einsetzen der Werte für h und c:

$$E [\text{keV}] = \frac{1,2397}{\lambda [\text{nm}]} \quad (2.4b)$$

## 2.4.2 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung kann entweder in einer Röntgenröhre (Abb. 2.2) erzeugt werden. Eine weitere wichtige Röntgenstrahlungsquelle ist heute das Synchrotron, auf das aber in dieser Diplomarbeit nicht näher eingegangen werden soll. [6]

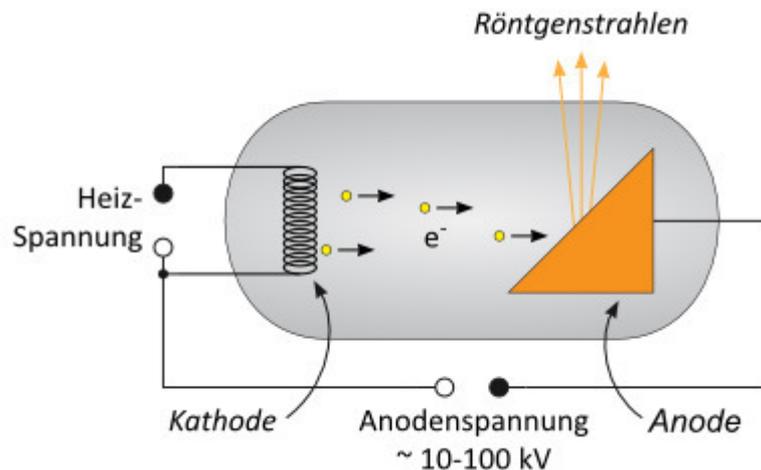


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Röntgenröhre [7]

Eine Röntgenröhre besteht aus einem evakuiertem Glaskolben, in welchem sich eine Glühkathode und eine Anode befinden. Legt man zwischen Kathode und Anode eine Hochspannung an, so treten aus der Kathode Elektronen aus und werden zur Anode hin beschleunigt. In der Anode treten zwei physikalische Effekte auf, auf die im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird. Erstens wechselwirken die auf die Anode treffenden Elektronen mit den Atomkernen des Anodenmaterials. Dabei werden sie abgebremst und abgelenkt. Es entsteht ein kontinuierliches *Bremsstrahlungsspektrum*. Zweitens kann ein einfallendes Elektron ein Atom des Anodenmaterials in einer inneren Schale ionisieren. Das hierbei entstehende Loch wird von einem Elektron aus einer höheren Schale unter Emission eines Röntgenquants nachbesetzt. Da die Energie dieses Röntgenquants für den jeweiligen Übergang und das jeweilige Element charakteristisch ist, spricht man hier von *charakteristischer Strahlung*. [1] [3]

Die Röntgenröhre hat einen sehr geringen Wirkungsgrad  $\eta$ , der typischerweise im Promillebereich liegt. Das heißt, dass der größte Teil der aufgewendeten Energie in Wärme übergeht. Daher ist es notwendig, die Röhre zu kühlen, wozu hauptsächlich fließendes Wasser verwendet wird. Für Röhren mit niedrigerer Leistung und daher geringerer Wärmeentwicklung reicht Luftkühlung mittels eines Ventilators meist aus. [3] [6]

Die nutzbare Röntgenstrahlung tritt durch ein Be-Fenster, typischerweise einige 100 $\mu\text{m}$  dick, aus und kann verwendet werden. Be wird als Fenstermaterial aufgrund seiner niedrigen Ordnungszahl verwendet, weshalb es die durchdringende Röntgenstrahlung nur geringfügig abschwächt. [3]

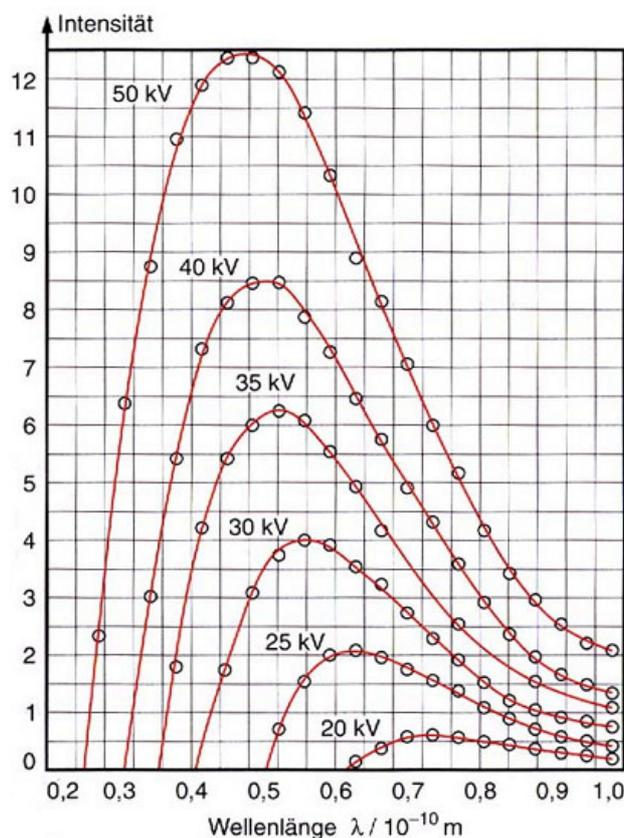
## 2.4.3 Arten von Röntgenstrahlung

### *Bremsstrahlung*

Bremsstrahlung entsteht, wenn die auf die Anode auftreffenden Elektronen im Coulombfeld der Atome des Anodenmaterials abgebremst werden. Hierbei entsteht ein kontinuierliches Spektrum, da immer nur ein Teil der kinetischen Energie des Elektrons in Strahlung umgewandelt wird. Der weitaus größere Anteil geht in Wärmeenergie über. [6]

Das Bremsspektrum ist, wie erwähnt, kontinuierlich, jedoch gibt es eine minimale Wellenlänge bzw. maximale Energie. Diese gilt für den Fall, in dem die gesamte kinetische Energie  $E_{\text{kin}} = eU$  des Elektrons in ein einzelnes Röntgenquant umgewandelt wird. Für die minimale Wellenlänge gilt das *Duane-Hunt-Gesetz*: [2] [6]

$$\lambda_G [\text{\AA}] = \frac{hc}{eU} = \frac{1,24}{E [\text{keV}]} \quad (2.5)$$



**Abbildung 2.3:** Bremsspektren in Abhängigkeit von der Röhrensannung [2]

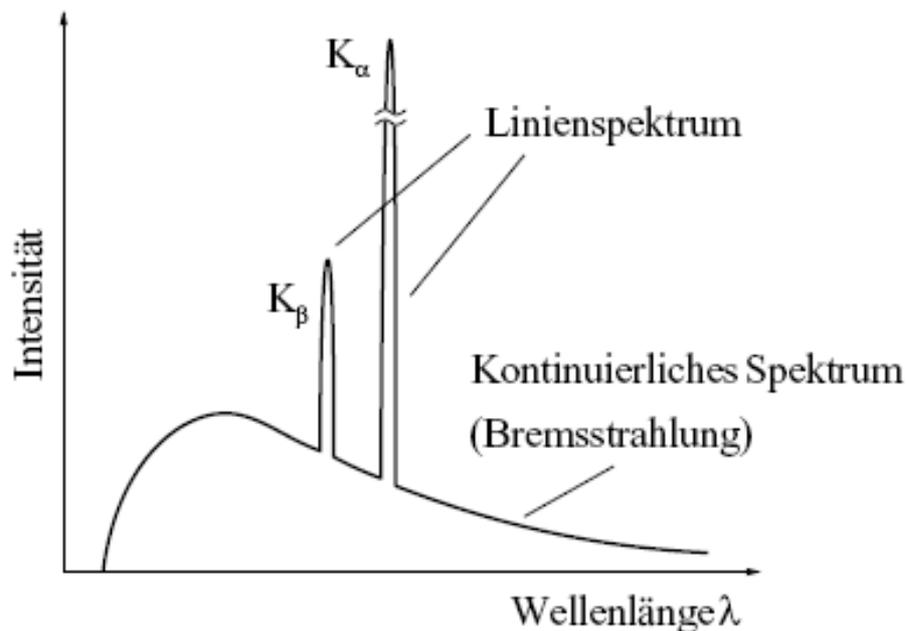
### *Charakteristische Strahlung*

Die auf die Anode auftreffenden Elektronen können auch durch Stöße ihre Energie an im Atomverband gebundene Elektronen (innere Schalen) abgeben. Wenn die Energie des einfallenden Elektrons größer ist als die Bindungsenergie des gebundenen Elektrons, so verlässt dieses den Atomverband und hinterlässt eine Lücke. Diese Lücke wird von einem

Elektron aus einer höheren Schale unter Emission eines Photons aufgefüllt. Bezeichnen wir die höhere Schale mit  $m$  und die niedrigere mit  $n$ , so ist die Energie des emittierten Photons:

$$E_{ph} = \hbar\omega_{ph} = E_m - E_n \quad (2.6)$$

Durch diesen Übergang entsteht aber wieder ein Loch in einer höheren Schale, das wieder von einem noch höher liegenden Elektron aufgefüllt wird usw. Das Ergebnis ist eine Kaskade aus Photonen mit unterschiedlichen charakteristischen Energien, die der Linienfamilie eines Elements entsprechen. Die Elemente H und He haben daher keine Röntgenpeaks, da sie nur eine einzige Elektronenschale haben, weshalb es nicht zu Übergängen kommen kann. [1]



**Abbildung 2.4:** Spektrum einer Röntgenröhre mit charakteristischen Linien [6]

Die möglichen Übergänge ergeben sich aus den Auswahlregeln der Quantenmechanik für den Bahndrehimpuls  $l$  und den Gesamtdrehimpuls  $j$ . [6]

$$\Delta l = \pm 1 \quad (2.7a)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (2.7b)$$

Die Benennung der Übergänge kann auf zwei Arten erfolgen: Die Siegbahn-Notation kennt die drei Serien K, L und M, je nachdem, in welcher Schale sich die aufzufüllende Fehlstelle befindet. Die Peaks innerhalb der Serien werden nach abfallender Intensität mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$  und  $l$  bezeichnet. Diese Linien spalten wiederum zu Multipletts auf (z.B.:  $K\alpha$  ist ein Duplett aus den Linien  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$ ). [1]

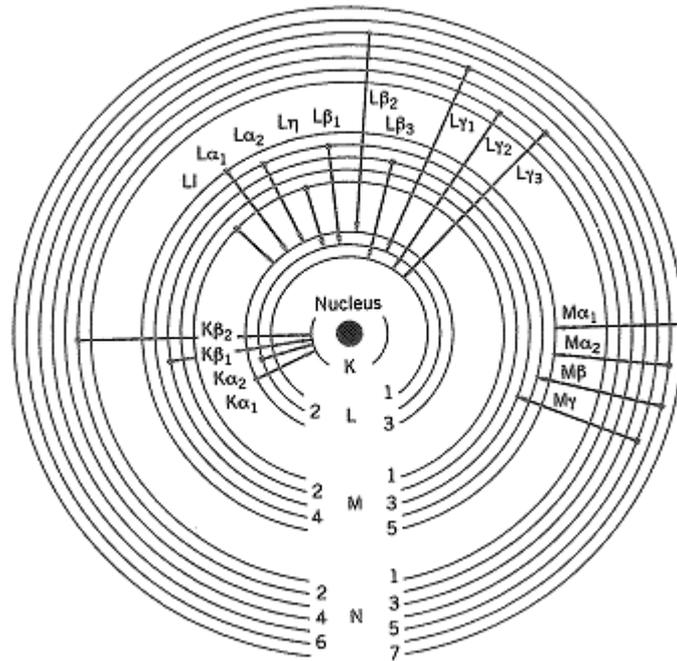


Abbildung 2.5: charakteristische Übergänge in der Atomhülle (Siegbahn-Notation) [3]

Die IUPAC-Notation der International Union of Pure and Applied Chemistry sollte die traditionelle Siegbahn-Notation ablösen, wird jedoch noch immer relativ selten verwendet. Hier wird der Übergang durch die beteiligten Unterschalen beschrieben. So wird die  $K\alpha_1$ -Linie aus der Siegbahn-Notation in der IUPAC-Notation mit K-L3 bezeichnet.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	K-L3	$L\alpha_1$	L3-M5	$L\gamma_1$	L2-N4	$M\alpha_1$	M5-N7
$K\alpha_2$	K-L2	$L\alpha_2$	L3-M4	$L\gamma_2$	L1-N2	$M\alpha_2$	M5-N6
$K\beta_1$	K-M3	$L\beta_1$	L2-M4	$L\gamma_3$	L1-N3	$M\beta$	M4-N6
$K^I\beta_2$	K-N3	$L\beta_2$	L3-N5	$L\gamma_4$	L1-O3	$M\gamma$	M3-N5
$K^{II}\beta_2$	K-N2	$L\beta_3$	L1-M3	$L\gamma_4'$	L1-O2	$M\zeta$	M4,5-N2,3
$K\beta_3$	K-M2	$L\beta_4$	L1-M2	$L\gamma_5$	L2-N1		
$K^I\beta_4$	K-N5	$L\beta_5$	L3-O4,5	$L\gamma_6$	L2-O4		
$K^{II}\beta_4$	K-N4	$L\beta_6$	L3-N1	$L\gamma_8$	L2-O1		
$K\beta_{4x}$	K-N4	$L\beta_7$	L3-O1	$L\gamma_8'$	L2-N6(7)		
$K^I\beta_5$	K-M5	$L\beta_7'$	L3-N6,7	$L\eta$	L2-M1		
$K^{II}\beta_5$	K-M4	$L\beta_9$	L1-M5	$L\iota$	L3-M1		
		$L\beta_{10}$	L1-M4	$L\varsigma$	L3-M3		
		$L\beta_{15}$	L3-N4	$L\tau$	L3-M2		
		$L\beta_{17}$	L2-M3	$L\upsilon$	L3-N6,7		
				$L\nu$	L2-N6(7)		

Abbildung 2.6: Vergleich von Siegbahn- und IUPAC-Notation [3]

Das *Moseley-Gesetz* beschreibt die Abhängigkeit der verschiedenen charakteristischen Linien von der Ordnungszahl  $Z$ . [6]

$$\frac{1}{\lambda} = k(Z - \sigma)^2 \quad (2.8)$$

Das heißt, die Wurzel aus der reziproken Wellenlänge (Wellenzahl) ist proportional zum Quadrat der Ordnungszahl,  $\sigma$  beschreibt die Abschirmung des Kernes durch die zwischen dem Kern und dem betrachteten Elektron liegenden Elektronen (Abschirmkonstante).

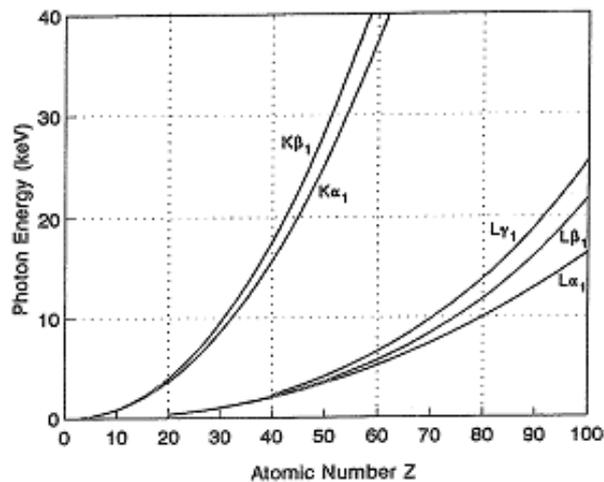


Abbildung 2.7: graphische Illustration des Moseley-Gesetzes [3]

Das Moseleysche Gesetz wurde somit die Basis für die spektroskopische Anwendung von Röntgenstrahlung (*Röntgenfluoreszenzanalyse*). [6]

## 2.4.4 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

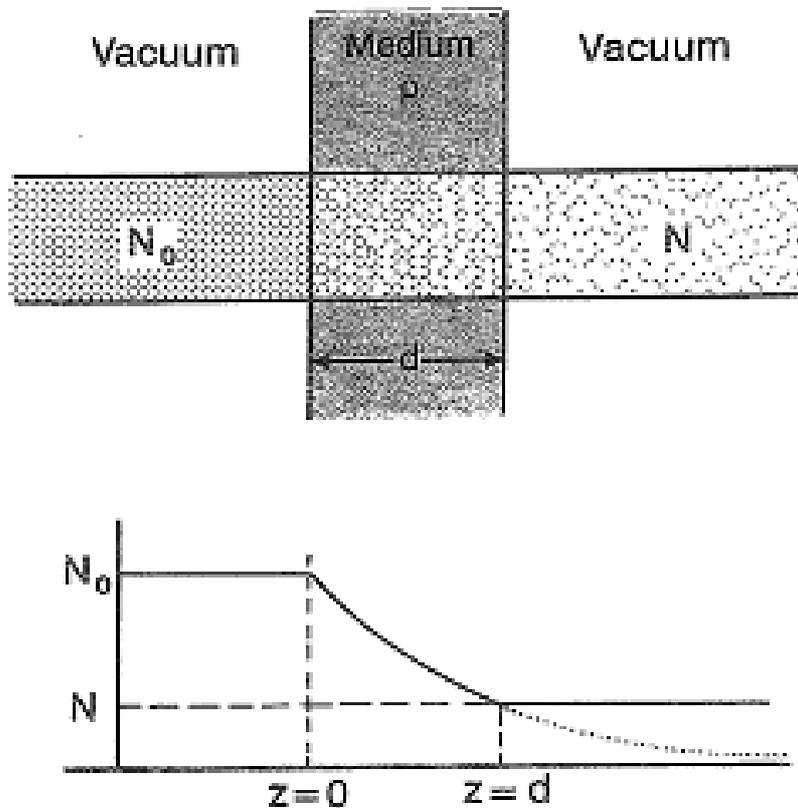


Abbildung 2.8: Beer-Lambert-Gesetz [3]

Beim Durchgang durch Materie wird Röntgenstrahlung abgeschwächt. Treffen  $N_0$  Photonen auf Materie der Dichte  $\rho$  und Dicke  $d$ , von denen  $N$  Photonen tatsächlich die gesamte Materie durchdringen, so gilt:

$$\frac{\Delta N}{N} = - \left( \frac{\mu}{\rho} \right) \rho d \quad (2.9)$$

Dies ist die differentielle Form des *Beer-Lambert-Gesetzes*. [6] In integraler Form erhält man die Aussage, dass die Abschwächung der Strahlung exponentiell vom sog. Massen-Schwächungskoeffizienten ( $\mu/\rho$ ), der Dichte  $\rho$  und der Dicke  $d$  des Materials abhängt.

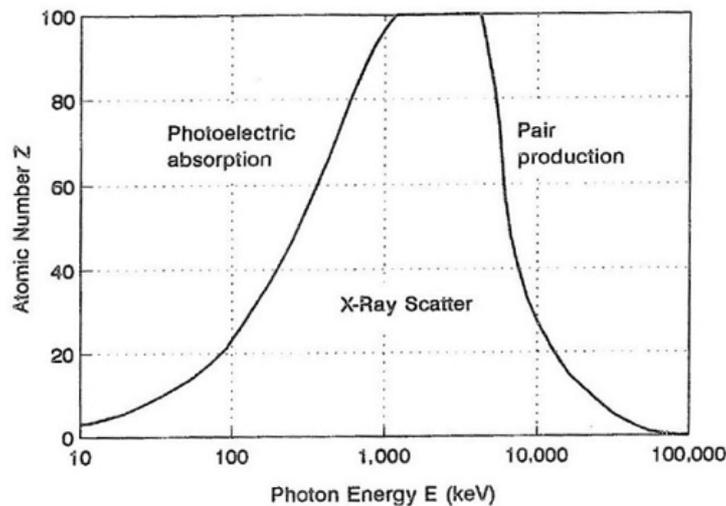
$$N(d) = N_0 \exp \left[ - \left( \frac{\mu}{\rho} \right) \rho d \right] \quad (2.10)$$

Der Massen-Schwächungskoeffizient ist materialabhängig, hängt aber auch von der Energie der einfallenden Strahlung ab. Die Werte für  $\mu/\rho$  sind entsprechenden Tabellen zu entnehmen.

Der Massen-Schwächungskoeffizient setzt sich aus 3 Komponenten zusammen: [3]

- photoelektrische Absorption,
- Streuung und
- Paarbildung.

Diese Prozesse sollen nachfolgend kurz beschrieben werden.



**Abbildung 2.9:** dominierende Beiträge zum Massen-Schwächungskoeffizienten in Abhängigkeit von Energie und Ordnungszahl [3]

#### *photoelektrische Absorption (Photoeffekt)*

Die photoelektrische Absorption ist über einen weiten Energiebereich dominant, vor allem für niedrigere Energien (Abb. 2.9). Ein Photon der Energie  $h\nu$  wird von einem Atom absorbiert. Dabei wird ein Elektron aus einer inneren Schale ionisiert (Photoelektron). Das Photoelektron hat die Energie [1]

$$E_{ph} = h\nu - E_B \quad (2.11)$$

wobei  $E_B$  die Bindungsenergie des Elektrons ist.

Das Loch kann durch zwei konkurrierende Prozesse wieder aufgefüllt werden (Abb. 2.10): Ein Elektron aus einer höheren Schale kann unter Emission eines Photons in den Zustand der Fehlstelle übergehen. Dies entspricht genau der Emission charakteristischer Strahlung (*Röntgenfluoreszenz*) [1]

Der Übergang kann aber auch strahlungslos stattfinden (*Auger-Prozess*). Hierbei füllt ebenfalls ein Elektron aus einer höheren Schale die Fehlstelle auf, allerdings geht die frei

werdende Energie instantan auf ein schwach gebundenes Elektron einer äußeren Schale über, welches ionisiert wird (*Auger-Elektron*). [1]

Das Verhältnis zwischen den Raten der beiden Prozesse ist stark abhängig von der Ordnungszahl. Die Fluoreszenzausbeute  $\omega_K$  (fluorescence yield) für die K-Schale gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Fluoreszenzphoton und kein Augerelektron emittiert wird.  $\omega_K$  ist gegeben durch: [1]

$$\omega_K = \frac{Z^4}{A+Z^4} \quad (2.12)$$

Analog gibt es die Größe  $\omega_L$  für die L-Schale, die jedoch deutlich kleiner ist als die für die K-Schale.

Für niedrige Ordnungszahlen ist der Auger-Effekt dominant, für höhere Ordnungszahlen wird die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Fluoreszenzphotons hoch.

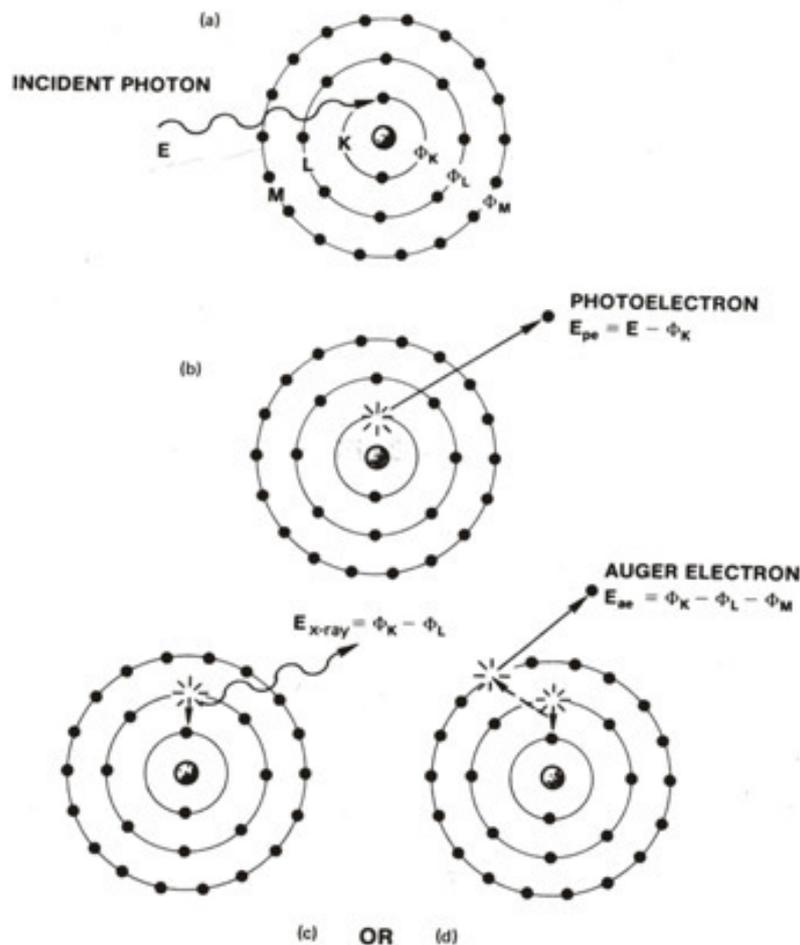


Abbildung 2.10: schematische Darstellung von Photo- und Auger-Effekt [Klock]

Die Fluoreszenzausbeute und die Augerausbeute  $\alpha_j$  (Auger yield) addieren sich zu 1 für die jeweilige Schale  $j$ . [1]

Die photoelektrische Absorption trägt zum gesamten Massen-Schwächungskoeffizient mit dem Massen-Photoabsorptionskoeffizienten  $\tau/\rho$  bei. [3]

$\tau/\rho$  ist energieabhängig (Abb. 2.11). Die Sprünge in der Kurve (*Absorptionskanten*) sind auf die Schalenstruktur der Atome zurückzuführen. Erhöht man die Energie beginnend bei 0 sukzessive, so gelangt man irgendwann zu einer Energie, die ausreicht, um Elektronen aus der M-Schale zu ionisieren (M-Kante). Erhöht man die Energie weiter, so sinkt  $\tau/\rho$  wieder, bis die Energie ausreicht, um Elektronen aus der L-Schale zu schlagen (L-Kante). Für noch höhere Energien wird es auch möglich K-Elektronen aus dem Atomverband herauszuschlagen (K-Kante). [3]

Die elementspezifischen Absorptionskanten entsprechen den jeweiligen Bindungsenergien für K-, L- und M-Elektronen. [3]

$\tau/\rho$  setzt sich additiv aus den Beiträgen der jeweiligen Schale zusammen: [3]

$$\frac{\tau}{\rho} = \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_K + \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_L + \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_M + \dots \quad (2.13)$$

Alle Beiträge folgen näherungsweise dem *Bragg-Pierce-Gesetz*: [3]

$$\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_j = \frac{k_j Z^3}{E^{8/3}} \quad (2.14)$$

mit einer Konstanten  $k_j$  für die Schale  $j$ .

Die starke  $Z$ -Abhängigkeit von  $\tau/\rho$  erklärt, warum sich Röntgenstrahlung mit Materialien hoher Ordnungszahl besonders gut abschirmen lässt (Blei:  $Z = 82$ ). [1]

### *Streuung*

Die Streuung von Röntgenphotonen setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: der elastischen (Rayleigh-)Streuung und der inelastischen (Compton-)Streuung. [3]

Die elastische Streuung oder Rayleigh-Streuung tritt auf, wenn das einfallende Photon an einem fest gebundenen inneren Elektron des Atoms gestreut wird. Dabei ändert das Photon seine Richtung, verliert aber keine Energie. [3]

Bei der inelastischen Streuung (Compton-Streuung) überträgt das einfallende Photon einen Teil seiner Energie auf ein schwach gebundenes Elektron in einer äußeren Schale oder auf ein freies Elektron. [3]

Die Streuung liefert als Beitrag zum Massen-Schwächungskoeffizienten den Massen-Streukoeffizienten  $\sigma/\rho$ , der sich aus den beiden Beiträgen für die elastische und die inelastische Streuung zusammensetzt. [8]

$$\frac{\sigma}{\rho} = \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{el} + \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_C \quad (2.15)$$

### Paarbildung

Photonenstrahlung kann beim Durchgang durch Materie Elektron-Positron-Paare erzeugen. Die dazu erforderliche Energie ist jedoch sehr hoch. Die Ruheenergie eines Elektrons bzw. eines Positrons ist 511 keV, sodass Paarbildung nur für Photonenenergien über 1,022 MeV möglich ist. Daher spielt der Massen-Paarbildungskoeffizient  $\kappa/\rho$  für den für uns interessanten Bereich keine Rolle. Ebenso tritt der sog. Kernphotoeffekt, bei dem das eintreffende Photon Nukleonen aus dem Kern schlägt, nur bei sehr hohen Photonenenergien auf und bleibt hier ebenfalls unberücksichtigt. [3]

Abschließend lässt sich der Massen-Schwächungskoeffizient als eine Summe der beiden Beiträge Massen-Photoabsorptionskoeffizient und Massen-Streukoeffizient schreiben. [3]

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho} \quad (2.16)$$

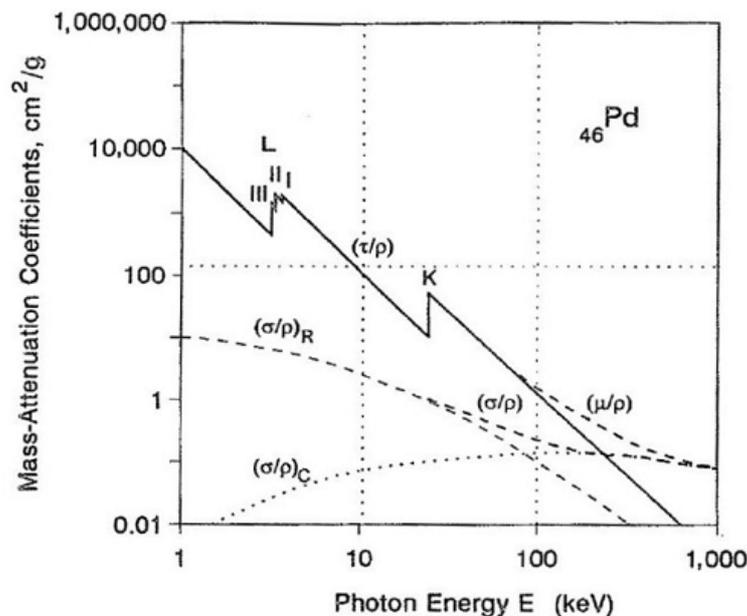
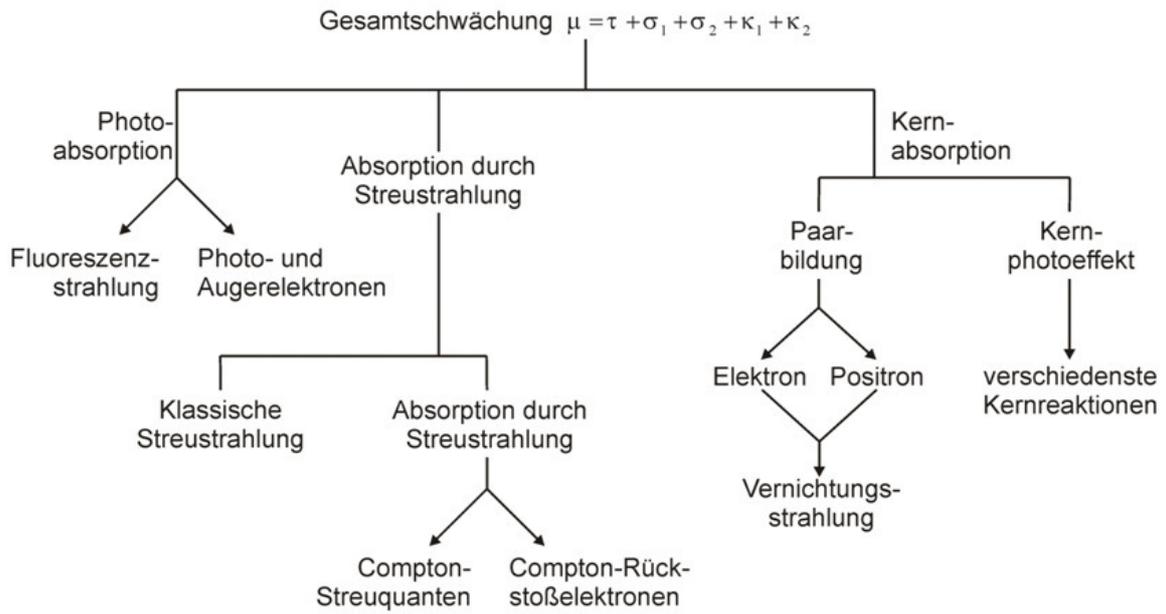


Abbildung 2.11: Verlauf des Massen-Schwächungskoeffizienten  $\mu/\rho$  und seiner Teilbeiträge [6]

Alle möglichen Wechselwirkungen von Photonen mit Materie sind in Abb. 2.12 noch einmal übersichtlich zusammengestellt.



**Abbildung 2.12:** mögliche Wechselwirkungen von Photonenstrahlung mit Materie [6]

## 2.5 Röntgenfluoreszenzanalyse

### 2.5.1 Allgemeines

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA bzw. engl. XRF) wird die zu untersuchende Probe mit Röntgenstrahlung angeregt. Die Probe emittiert charakteristische Strahlung (Fluoreszenzstrahlung), die mit einem Detektor analysiert wird. Aus dieser Fluoreszenzstrahlung, die elementspezifisch ist, kann man auf die in der Probe enthaltenen Elemente sowohl qualitativ als auch quantitativ rückschließen. [9]

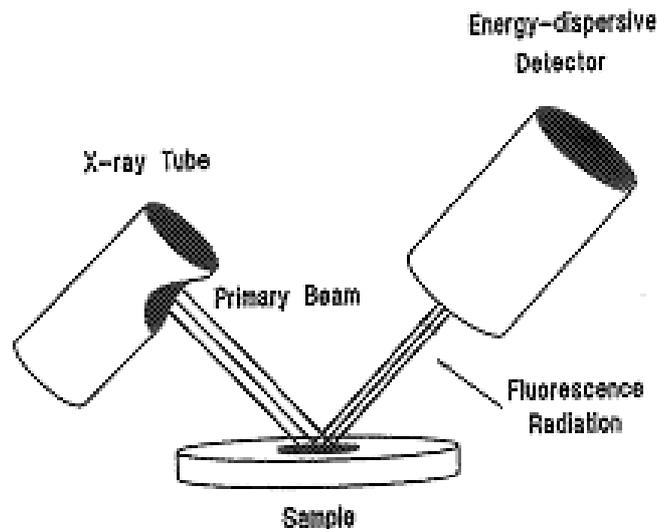


Abbildung 2.13: schematische Darstellung einer EDXRF-45°-Geometrie [3]

Es wird zwischen energiedispersiver und wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF bzw. WDXRF) unterschieden. EDXRF benützt Halbleiterdetektoren, deren Messsignal proportional zur Energie der einfallenden Strahlung ist. Die gebräuchlichste Geometrie für EDXRF (45°-Geometrie) ist in Abb. 2.13 dargestellt. [9]

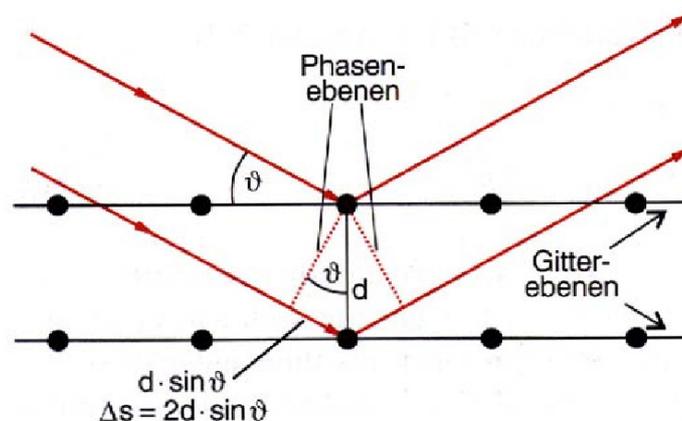


Abbildung 2.14: Illustration der Bragg-Gleichung [2]

WDXRF hingegen basiert auf der Bragg'schen Gleichung (Abb. 2.14):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.17)$$

Die Fluoreszenzstrahlung trifft auf einen Analysatorkristall, was bedeutet, dass die einzelnen Wellenlängen der polychromatischen Röntgenstrahlung unter verschiedenen Winkeln gebeugt werden. Ein wellenlängendispersives Spektrum wird durch Abrastern eines bestimmten Winkelbereichs gewonnen. Durch Identifizierung der entsprechenden Peaks kann diesen ein Element zugeordnet werden. [9]

Der große Vorteil der EDXRF ist die Möglichkeit, alle in Frage kommenden Elemente simultan zu analysieren. Weiters ist die Probenvorbereitung gegenüber der WDXRF erheblich einfacher. Ein Vergleich der beiden Methoden ist in Abb.2.15 zu sehen. [6]

WDXRF	EDXRF
<ul style="list-style-type: none"> <li>+ hohe Zählrate, gute Statistik</li> <li>+ genaue Quantifizierung</li> <li>+ sehr gute Energieauflösung</li> <li>+ geringer spektraler Hintergrund</li> <li>- sequentielle Multielementmessung</li> <li>- geringerer Raumwinkel</li> <li>- unflexibel (genau definierte Probenotypen, nicht zerstörungsfrei)</li> <li>- teuer</li> <li>- Probenvorbereitung nötig</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- begrenzte max. Zählrate</li> <li>- schlechtere Energieauflösung (Overlaps)</li> <li>- signifikanter spektraler Hintergrund</li> <li>+ simultane Multielementmessung</li> <li>+ größerer Raumwinkel</li> <li>+ flexibel</li> <li>+ billiger als WDXRF</li> <li>+ keine od. nur geringe Probenvorbereitungen nötig</li> </ul>

Abbildung 2.15: Vergleich zwischen WDXRF und EDXRF (nach [6])

## 2.5.2 Detektion von Röntgenstrahlen

Für die EDXRF werden Halbleiterdetektoren verwendet. Diese machen sich den Photoeffekt zunutze. Trifft Röntgenstrahlung auf Materie, so können Elektronen aus dem Atomverband geschlagen werden. Die dabei entstandenen Elektron-Loch-Paare können durch eine angelegte Spannung aus dem Detektorvolumen abgesaugt werden. Der entstehende Strom ist direkt proportional zur Energie der einfallenden Röntgenstrahlung (energiedispersiver Detektor). [3]

Ein energiedispersiver Halbleiterdetektor ist prinzipiell nichts anderes als ein Halbleiter, der zwischen zwei Elektroden als Isolator wirkt. Halbleiterdetektoren werden entweder aus Si oder aus Ge hergestellt. Diese Detektorkristalle müssen sehr rein sein, um einen möglichst hohen Widerstand zu garantieren. Dies ist für Ge realisierbar (HPGe = high purity Germanium), Si weist im allgemeinen Verunreinigungen im ppb-Bereich, typischerweise durch B, auf. Da B dreiwertig ist, wird das Si dadurch zu einem p-Halbleiter mit einer gewissen Eigenleitfähigkeit. Um das B zu neutralisieren, wird der Kristall mit dem einwertigen Li dotiert (Si(Li)-Detektor). Nach Anlegen einer Spannung bilden sich an den beiden Enden p- bzw. n-leitende Schichten aus. Die dazwischenliegende intrinsische Zone besitzt keine freien Ladungsträger und damit einen sehr hohen Widerstand. Als Kontaktflächen (Elektroden) dienen zwei dünne Goldschichten. Einen so operierenden Si(Li)-Detektor kann man sich als in Sperrrichtung gepolte *pin-Diode* vorstellen (Abb.2.16). [3]

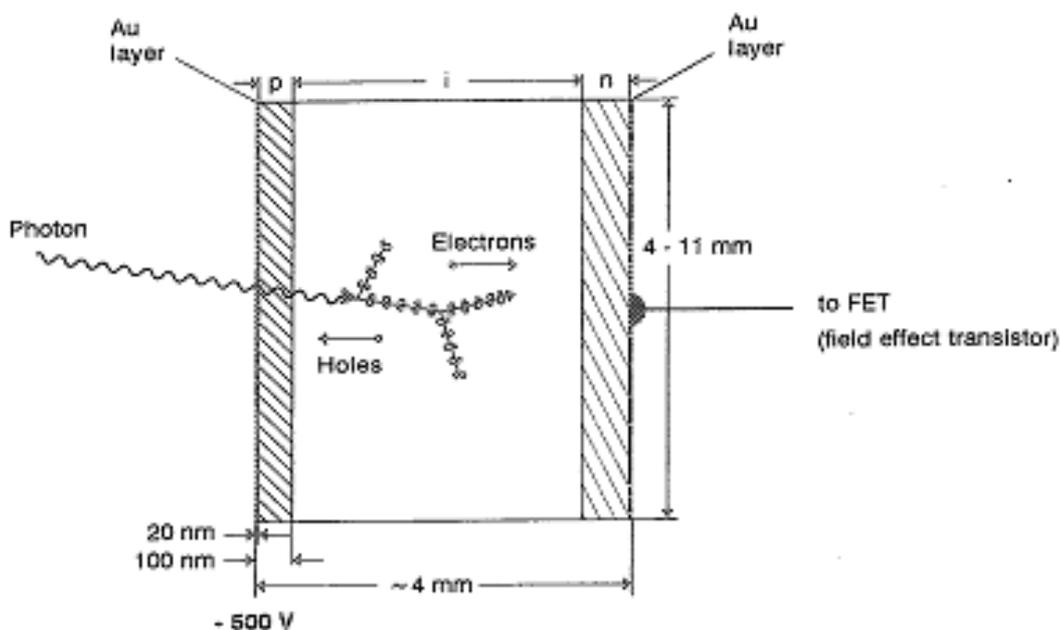


Abbildung 2.16: schematischer Aufbau eines Si(Li)-Detektors [3]

Um thermische Leckströme zu minimieren, muss der Detektorkristall gekühlt werden. Dies geschieht meist mit flüssigem Stickstoff. Der Detektorkristall befindet sich im Vakuum, um ein Eindringen von Staub und Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Kondensation von Luftfeuchtigkeit am Kristall würde zu dessen Vereisung führen. Das Eintrittsfenster besteht dabei, wie bei der Röntgenröhre, aus Be, da aufgrund der niedrigen Ordnungszahl auch niederenergetische Strahlung gut durchgelassen wird. [3] Der Querschnitt durch einen Si(Li)-Detektor ist in Abb. 2.17 dargestellt.

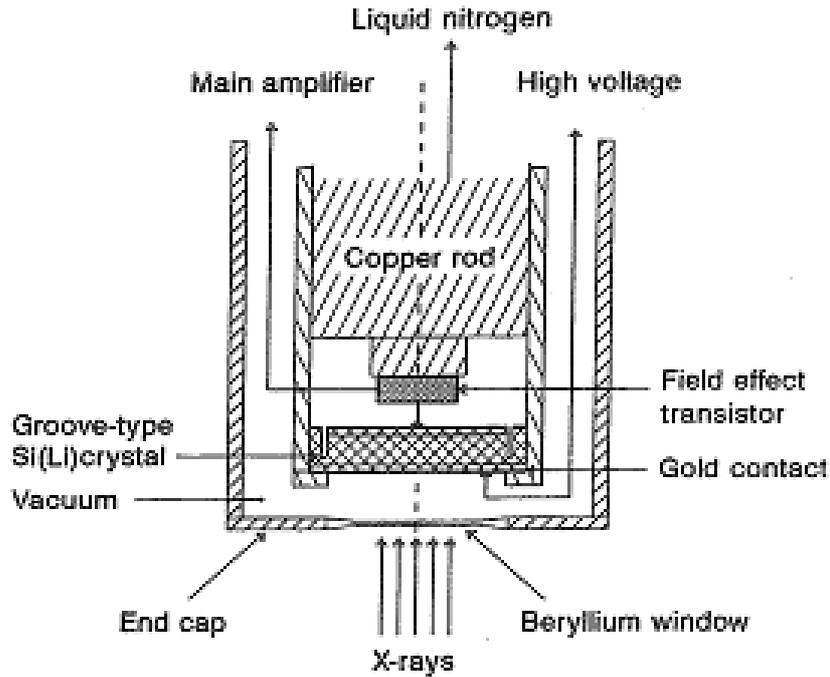


Abbildung 2.17: Querschnitt durch einen Si(Li)-Detektor [3]

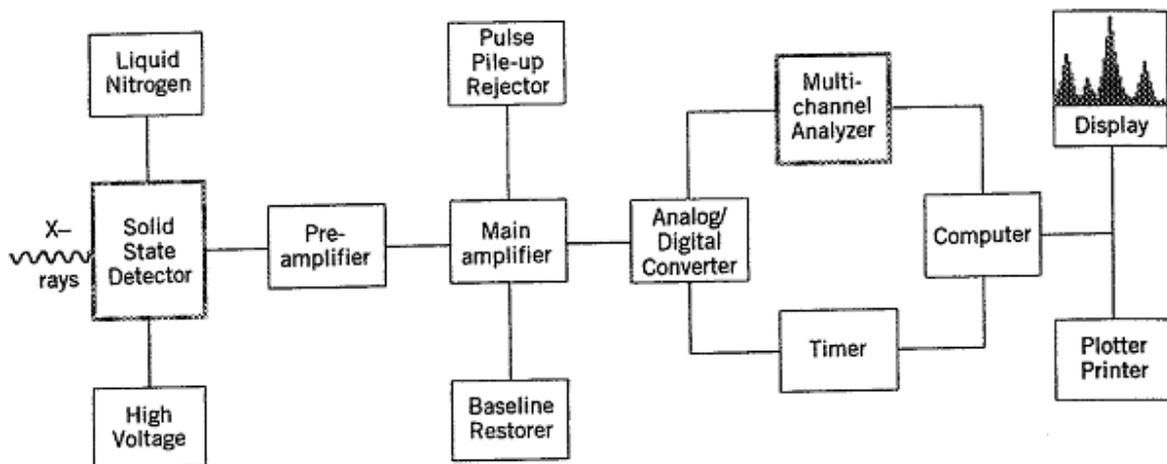


Abbildung 2.18: Etappen der Signalverarbeitung [3]

Die einzelnen Etappen der Signalverarbeitung sind in Abb. 2.18 dargestellt. Der aufgrund der erzeugten Elektron-Loch-Paare entstandene Ladungspuls wird an einen FET, weitergegeben, von welchem er in einen Spannungspuls im Millivolt-Bereich umgewandelt wird (*Vorverstärker*). Die Amplitude des Spannungspulses ist proportional zur Anzahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare und damit auch zur Energie der detektierten Röntgenphotonen. Der Vorverstärker befindet sich nahe am Detektorkristall und wird ebenfalls mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um die Leckströme möglichst gering zu halten. [3]

Der *Hauptverstärker* verstärkt die Millivolt-Pulse in den Voltbereich. Darüber hinaus werden die Pulse über eine konstante *shaping time* geformt. Diese sollte möglichst hoch sein, um effektive Rauschunterdrückung zu garantieren (6 bis 8  $\mu$ s). Der Nachteil einer hohen *shaping time* ist jedoch, dass die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Pulse überlappen, steigt, was zum Auftreten von Signalen mit einer Amplitude führt, die der Summe der beiden Einzelpulse entspricht (*pulse-pileup*-Effekt). Ein *pulse-pileup rejector* „vernachlässigt“ Pulse, die fast gleichzeitig im Verstärker eintreffen. Dieser Verlust kann durch entsprechend längere Messzeit kompensiert werden. [3]

Die verstärkten Pulse gelangen dann zu einem *Analog-Digital-Konverter* (ADC), der aus dem analogen Spannungspuls einen digitalen Datenstrom erzeugt. Diese Daten werden an einen *Vielkanalanalysator* (multichannel analyzer, MCA) weitergegeben, der die Pulse in Abhängigkeit von der Energie in entsprechende Kanäle sortiert. Die Daten des MCA werden an einen PC weitergegeben. Durch graphische Darstellung der Anzahl der detektierten Photonen in Abhängigkeit von der Kanalzahl entsteht dann das eigentliche *Spektrum*. [3]

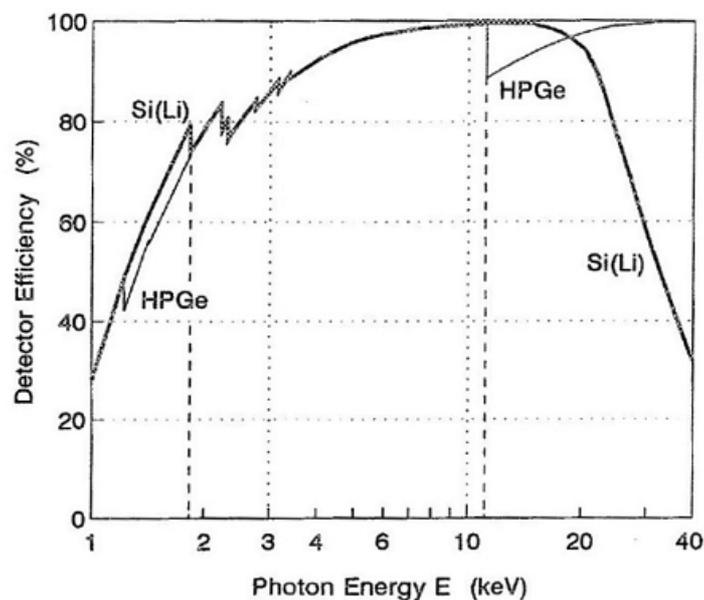


Abbildung 2.19: Effizienzen von Si(Li)- und HPGe-Detektoren im Vergleich [3]

Die beiden wichtigsten Eigenschaften eines Detektors sind seine *Halbwertsbreite* (full width at half maximum, FWHM) und seine *Effizienz* (efficiency,  $\epsilon$ ). [3]

Die FWHM beschreibt die Tatsache, dass die Peaks in den Röntgenspektren keine scharfen Linien sondern annähernd gaußförmig sind. Die Energie der einfallenden Röntgenquanten kann auch in andere Effekte als die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren fließen, beispielsweise in die Anregung von Gitterschwingungen (Phononen). Das elektronische Rauschen des Vorverstärkers führt zu einer weiteren Verbreiterung der Peaks. Die Auflösung eines Detektors wird üblicherweise durch die FWHM der Mn-K $\alpha$ -Linie (5,9 keV), die beim Zerfall von Fe-55 entsteht, angegeben. [3]

Die Effizienz gibt das Verhältnis der detektierten zu den einfallenden Photonen an. Sie ist abhängig vom Material des verwendeten Detektors und von der Energie der einfallenden Photonen. Bei niederenergetischen Photonen sorgt das Be-Fenster für eine Begrenzung der Effizienz, hochenergetische Photonen gelangen mit höherer Wahrscheinlichkeit durch den Detektorkristall, ohne detektiert zu werden, womit auch hier die Effizienz beschränkt wird. [3]

## SDD-Detektoren

Für Anwendungen in der Röntgenfluoreszenzanalyse werden heute neben den klassischen Si(Li)-Detektoren auch sogenannte Silizium-Drift-Detektoren (SDD) eingesetzt. [6]

Ein SDD-Detektor besteht aus einer üblicherweise 0,3 bis 0,5 mm dicken Scheibe [10] aus n-dotiertem Silizium. Auf einer Seite ist eine homogene Schicht aus p-Silizium aufgebracht, durch welche die Strahlung eintritt. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich eine Struktur aus konzentrischen Driftringen, aus p-dotiertem Silizium. [11]

Legt man nun die Eintrittsseite auf ein negatives Potential und an die nach außen hin größer werdende Spannung an die Driftringe (die Driftringe wirken wie ein Potentiometer), so driften die durch einfallende Strahlung erzeugten Elektronen zu einer im Zentrum des Kristalls liegenden Sammelanode (Abb. 2.20). [11]

Das strahlungsempfindliche Volumen ist kleiner als bei konventionellen Halbleiterdetektoren, was zu einer geringeren Effizienz bei Energien über 20 keV führt. Das Rauschen des Ausgangssignal ist ebenfalls aufgrund des geringen Detektorvolumens bedeutend kleiner, weshalb es genügt, den Detektor auf etwa  $-20^{\circ}\text{C}$  abzukühlen. Dies geschieht mit kleinen Peltier-Elementen [10]

Die elektrische Kapazität ist aufgrund der zentralen Sammelanode wesentlich geringer als diejenige konventioneller Detektoren, weshalb deutlich höhere Maximalzählraten (100 000 bis 1 Million cps [9]) und damit kürzere Messzeiten aufgrund geringerer Totzeit möglich sind. [12]

SDD-Detektoren haben auch eine bessere Energieauflösung als konventionelle Röntgendetektoren. [12]

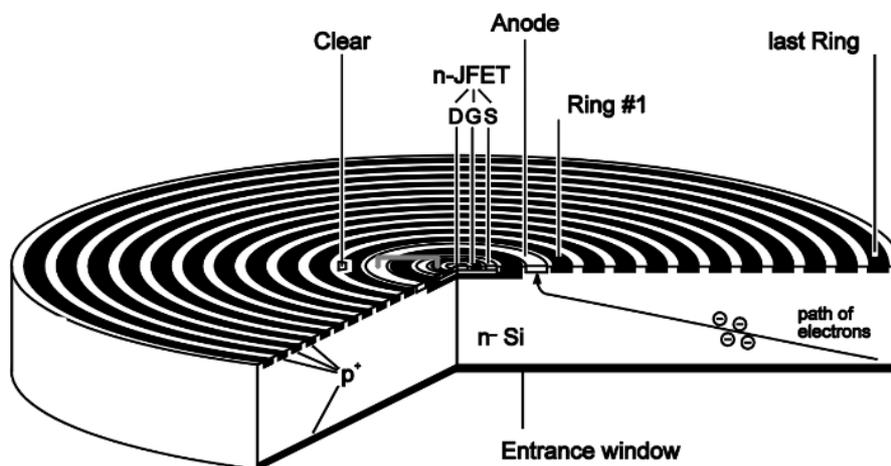


Abbildung 2.20: Schema eines SDD-Detektors [13]

### 2.5.3 Quantitative Analyse

Qualitativ lassen sich Proben mit Röntgenfluoreszenzanalyse recht einfach auswerten: Man kalibriert das erhaltene Spektrum anhand der Energien zweier bekannter Elemente und vergleicht dann die Energien der unbekannt Peaks mit den tabellierten Werten. [9]

Die quantitative Analyse ist jedoch ungleich weniger trivial:  
Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ergibt sich mathematisch zu [9]

$$I(E_{i,j,k}) = \frac{d\Omega_2 d\Omega_1}{4\pi} \left[ I_0(E_0) \cdot \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{s,E_0} \cdot \rho_s \cdot \frac{x}{\sin \psi}\right) \cdot \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{s,E_{i,j,k}} \cdot \rho_s \cdot \frac{x}{\sin \phi}\right) \cdot W_i \cdot \frac{\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{i,E_0}}{\sin \psi} \cdot \frac{r_{i,j} - 1}{r_{i,j}} \cdot \rho_s \cdot \omega_{i,j} \cdot p_{i,j,k} \cdot \varepsilon_{E_{i,j,k}} \right] dx dE_0 \quad (2.18)$$

mit folgenden Bezeichnungen:

i...Element i der Probe

k, j...Übergang von k auf j

$I_0(E_0)$ ...Primärintensität der einfallenden Strahlung mit Energie  $E_0$

$I(E_{i,j,k})$ ...Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Elements i

$d\Omega_1$ ...Raumwinkel, den die Röntgenröhre bestrahlt

$d\Omega_2$ ...Raumwinkel, der vom Detektor erfasst wird

$\phi$ ...Einfallswinkel der Primärstrahlung

$\psi$ ...Ausfallswinkel der Fluoreszenzstrahlung

$\rho_s$ ...Dichte der Probe

$W_i$ ...Konzentration des Elements i in der Probe

$r_{i,j}$ ...Charakterisiert Absorptionskante bei j (Sprungfunktion)

$\omega_{i,j}$ ...Fluoreszenzausbeute für Schale j

$p_{i,j,k}$ ...Wahrscheinlichkeit, dass Fehlstelle in Schale j von Schale k aufgefüllt wird

$\varepsilon_{E_{i,j,k}}$ ...Effizienz des Detektors

Diese Formel muss noch über Probendicke und alle Anregungsenergien integriert werden. Gelb steht für den primären Anregungsstrahl, der (eventuell durch Filter modifiziert) von der Röntgenröhre auf die Probe trifft. Der grüne Term beschreibt den Energieverlust des Strahls in der Probe nach dem Beer-Lambertschen Gesetz. Die Probe wird in einer Dicke  $dx$  zur Fluoreszenzstrahlung angeregt (blau). Der rote Term beschreibt die Abschwächung der Fluoreszenzstrahlung auf ihrem Weg durch die Probe. Das aus der Probe austretende Signal wird vom Detektor detektiert (hellblau). (nach [6])

Wie man sieht, ist die Intensität des Signals, das am Detektor ankommt, von vielen verschiedenen Faktoren abhängig, insbesondere vom Element i und den Schalen j und k. Daher greift man bei der Quantifizierung auf die *relativen Sensitivities* zurück. [3]

$(\mu/\rho)$ ,  $(\tau/\rho)$ ,  $\omega$  und  $p$  werden *fundamentale Parameter* genannt und sind in Nachschlagewerken tabelliert. Die vom jeweiligen Spektrometer abhängigen Faktoren  $\epsilon$ ,  $d\Omega_1$  und  $d\Omega_2$  müssen bestimmt werden. Da  $I_0$  bekannt ist und  $I$  gemessen wird, kann so die Konzentration  $W_i$  bestimmt werden. [3]

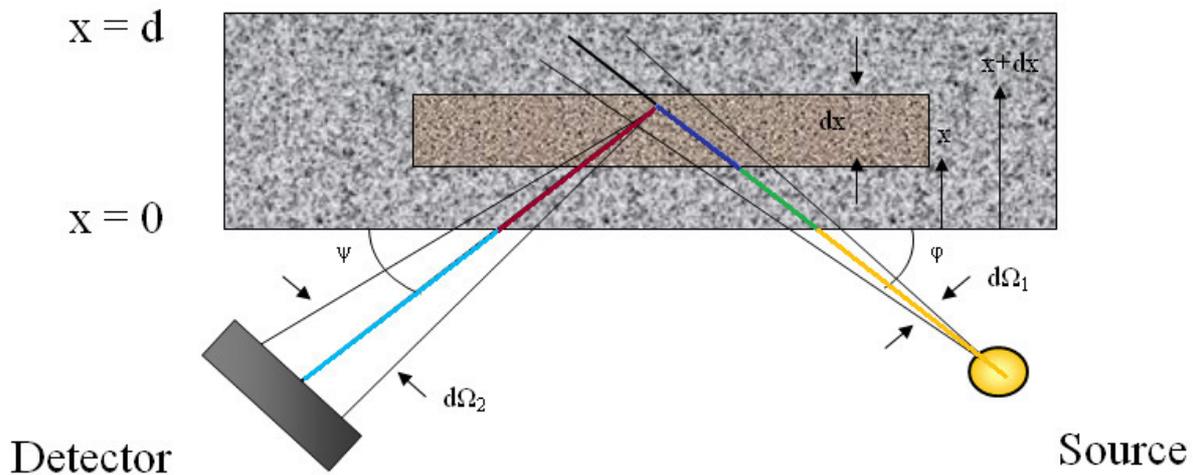


Abbildung 2.21: Geometrie zu Gleichung [6, modifiziert]

Für die Quantifizierung ist es notwendig, die gemessenen Spektren zu bearbeiten. Da nur die Nettointensität des jeweiligen Peaks interessant ist, versucht man den störenden Hintergrund (Background), auf dem der Peak sitzt, herauszurechnen. Dafür gibt es drei Möglichkeiten [3]:

- Von der Gesamtpeakfläche wird ein an den Hintergrund angenähertes Trapez abgezogen. Diese Methode ist allerdings sehr grob und liefert nur dann brauchbare Ergebnisse, wenn der Hintergrund niedrig ist und es keine Überlappungen von Peaks gibt.
- Das gesamte Spektrum wird fouriertransformiert. Das fouriertransformierte Spektrum besteht aus drei voneinander unterschiedlichen Teilen: Der niederfrequente Teil entspricht dem Hintergrund, der mittelfrequente den Peaks, während der hochfrequente Teil das Rauschen des Hintergrunds darstellt. Der nieder- und der hochfrequente Teil werden herausgefiltert und es bleiben die Nettointensitäten übrig. Auch hier werden Überlappungen nicht berücksichtigt.
- Die dritte und gängigste Methode besteht darin, eine Bibliothek zu verwenden, in welcher sämtliche Peaks der Reinelemente enthalten sind. Der Computer fittet die passenden Elemente ins Spektrum. Damit können Überlappungen und auch Escape-Peaks berücksichtigt werden.

Die Intensitäten der erhaltenen Fluoreszenzstrahlung sind abhängig von der jeweiligen Elementkonzentration. Trägt man die gemessene Intensität über der Konzentration auf, so erhält man die Kalibriergerade für das jeweilige Element. Die *absolute Sensitivity* ist die Steigung dieser Kalibriergeraden. [3]

Die *relativen Sensitivities* erhält man, indem man die absoluten Sensitivities der jeweiligen Elemente durch die absolute Sensitivity eines Referenzelements dividiert. Die Messbedingungen müssen hierfür immer gleich sein, da die Sensitivity von Faktoren wie Spannung, Geometrie oder den verwendeten Filtern und Monochromatoren abhängig ist. Die relativen Sensitivities sind matrixunabhängig. [3]

Die relative Sensitivity für das Element j ist gegeben durch: [3]

$$S_{j,E_0} = K \cdot g_j \cdot \omega_j \cdot f_j \cdot \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{j,E_0} \quad (2.19)$$

mit

$g_j$ ...relative Emissionsrate

$\omega_j$ ...Fluoreszenzausbeute

$f_j$ ...Jump-Faktor der betreffenden Absorptionskante

$(\tau/\rho)_{j,E_0}$ ...Photo-Massenabsorptionskoeffizient für Energie  $E_0$

$K$ ...Konstante, bestimmt über Referenzelement mit  $S = 1$

$g$ ,  $\omega$ ,  $f$  und  $(\tau/\rho)$  sind fundamentale Parameter.

Üblicherweise misst man eine Serie von Lösungen mit bekannten Konzentrationen und bestimmt absolute und relative Sensitivities. Daraus erhält man die Kalibriergeraden für die verschiedenen Elemente. Anschließend lässt sich aus einem "least square fit" eine Sensitivitykurve bestimmen, mit deren Hilfe man auch Sensitivity-Werte für bisher unbekannte Elemente erhält. Mit der so erhaltenen Datenbank von Sensitivities lassen sich jetzt auch unbekannte Proben quantifizieren. [9]

Dazu verwendet man die Methode des *internen Standards*, das heißt, man gibt eine bekannte Konzentration eines Referenzelements zur Probelösung hinzu. Nach Erfassung des Spektrums und dessen Fit kann eine Quantifikation über die relativen Sensitivities erfolgen.

Die Konzentration des unbekanntes Elements m ergibt sich zu: [3]

$$C_m = \frac{C_{Standard}}{I_{Standard}} \cdot \frac{I_m}{S_{rel}} \quad (2.20)$$

Die Quantifizierung der auf der Low Power TXRF-Anlage gemessenen Spektren erfolgt mit der Software AXIL [14].

Eine wichtige Messgröße in der Röntgenfluoreszenzanalyse ist die Nachweisgrenze (*detection limit*). Diese gibt an, ab welcher Masse ein Element gerade noch detektierbar ist, das heißt, ab wann ein Peak als solcher gezählt werden darf und nicht ein Effekt des Hintergrunds ist. Die Nachweisgrenze lässt sich einerseits aus den Nettocounts  $N_N$  und den Counts für den Hintergrund  $N_B$  berechnen, andererseits aus Messzeit  $t$  und Sensitivity  $S$ . [6]

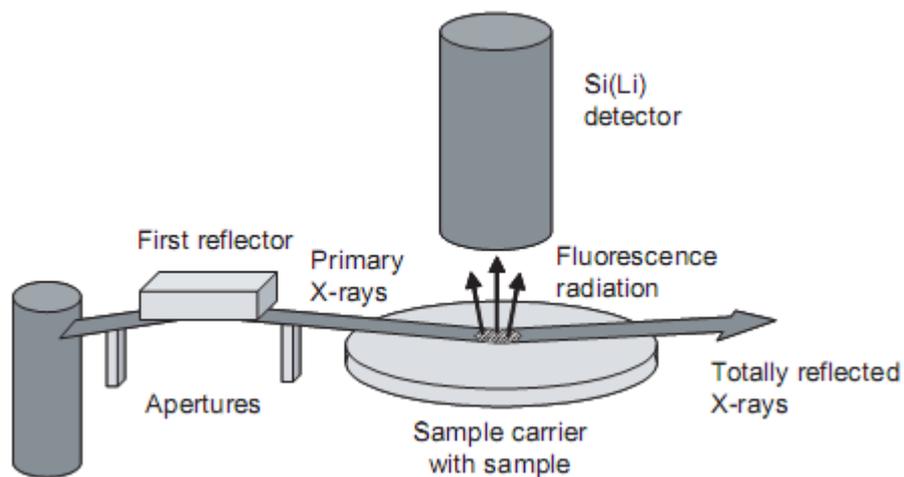
$$LLD = 3 \frac{\sqrt{N_B}}{N_N} = 3 \frac{\sqrt{\frac{I_B}{t}}}{S \left[ \frac{cps}{ng} \right]} \quad (2.21)$$

Daraus ergibt sich für die Sensitivity: [6]

$$S \left[ \frac{\text{cps}}{\text{ng}} \right] = \frac{N_N}{t \cdot m} \quad (2.22)$$

## 2.5.4 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF)

Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) macht sich den Effekt zunutze, dass Röntgenstrahlung an einer glatten Oberfläche bei streifendem Einfall totalreflektiert wird. [6]



**Abbildung 2.22:** Schematische Darstellung der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) ([15])

Der von der Röntgenröhre auslaufende Primärstrahl wird an einem Monochromator zuerst Bragg-reflektiert. Dabei entsteht ein monochromatisierter Bragg-Reflex. Der Primärstrahl wird von einer Blende ausgeblendet und der monochromatisierte Bragg-Reflex gelangt zum Probenträger, auf welchem er totalreflektiert wird und die Probe zur Emission von Fluoreszenzstrahlung anregt. [6]

### *Totalreflexion von Röntgenstrahlung*

Für Röntgenstrahlung ist der Brechungsindex gegeben durch [3] [6]

$$n = n_{vac} - \delta - i\beta \quad (2.23)$$

wobei  $\delta$  eine Modifizierungskonstante ist, die die Ausbreitung der Strahlung in einem Medium berücksichtigt und von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung und diversen Materialkonstanten abhängig ist. Die Absorptionskonstante  $\beta$  ist vom Massenschwächungskoeffizienten des Materials und somit auch von der Energie der einfallenden Strahlung abhängig. Für Röntgenstrahlung sind  $\delta \approx 10^{-6}$  und  $\beta \approx 10^{-8}$ . [6]

Röntgenstrahlung wird immer vom Lot gebrochen. Daher gibt es einen minimalen Winkel, unterhalb welchem keine Brechung mehr auftritt und die Oberfläche wie ein idealer Spiegel wirkt. Dies ist der *Grenzwinkel der Totalreflexion*. Unterhalb dieses Winkels ist die Reflektivität nahezu 100% und die Eindringtiefe beträgt nur einige nm (Abbildung 2.23 und 2.24). [6]

Der Grenzwinkel lässt sich berechnen aus: [3] [6]

$$\alpha_{crit} \approx \sqrt{2\delta} \approx \frac{1,65}{E} \sqrt{\frac{Z}{A} \rho} \quad (2.24)$$

wobei Z die Ordnungszahl, A die atomare Massenzahl und  $\rho$  die Dichte des jeweiligen Elements ist.

Der Grenzwinkel der Totalreflexion ist also abhängig von der Energie der einfallenden Strahlung und vom Material der Oberfläche. [6]

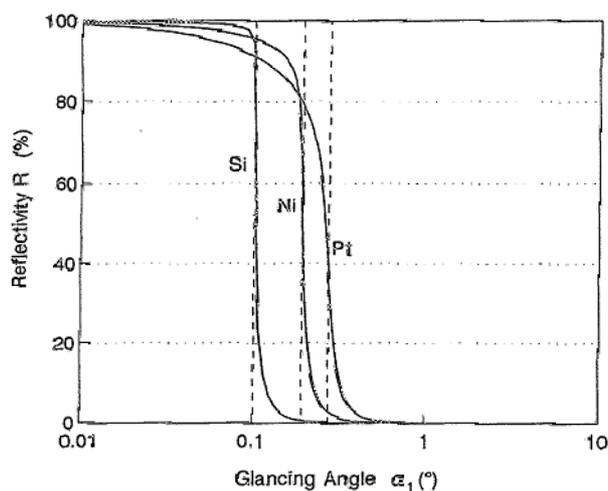


Abbildung 2.23: Reflektivität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für verschiedene Elemente [3]

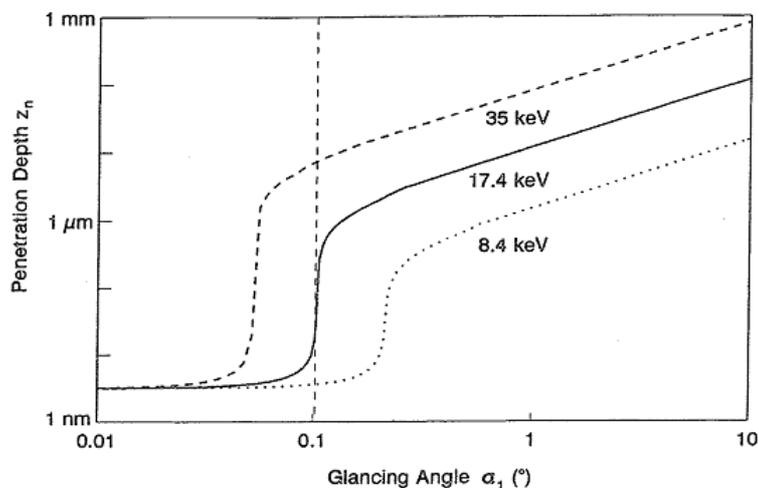


Abbildung 2.23: Eindringtiefe in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und von der Energie der einfallenden Strahlung [3]

Die Proben für TXRF sind im Allgemeinen flüssige Lösungen, die auf speziellen Probenträgern aufgebracht werden. Dies können zum Beispiel Reflektoren aus Quarz oder Plexiglas sein. Die Probelösung wird auf die Oberfläche des Reflektors aufgebracht und getrocknet. Die Totalreflexion erfolgt am Reflektor. [6]

Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung hängt nicht nur vom Einfallswinkel sondern auch von der Form der Probe ab, je nachdem, ob sie eine dünne Oberflächenschicht, ein Residuum auf der Oberfläche oder ein Substrat mit größerer Dicke ist (Abb. 2.24). [6]

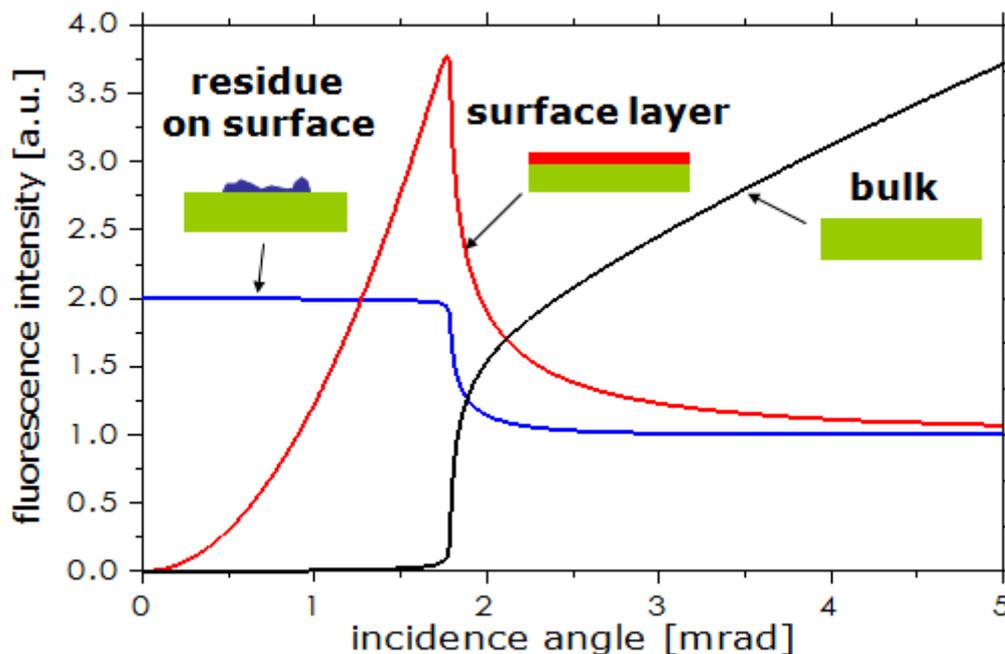
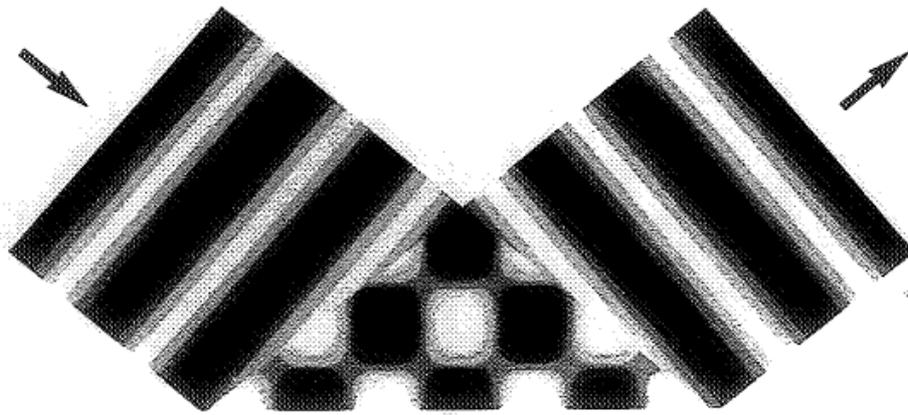


Abbildung 2.24: Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von Einfallswinkel und Probenform [6]

TXRF hat gegenüber konventioneller Röntgenfluoreszenzanalyse drei große Vorteile: [3]

- Befindet sich die Probe im Interferenzbereich von Primärstrahl und totalreflektiertem Strahl, so wird sie zweimal angeregt (Abbildung 2.25). Dadurch wird die Intensität der Fluoreszenzstrahlung im Vergleich zu konventioneller XRF verdoppelt.
- Da die Eindringtiefe in die Oberfläche des Probenträgers so gering ist, wird der Hintergrund im Vergleich zu konventioneller XRF um einige Größenordnungen reduziert. Dies führt zu einem deutlich besseren Peak-to-Background-Verhältnis als bei konventioneller XRF.
- Aufgrund des flachen Einfallswinkels kann der Detektor sehr nahe an die Probe gebracht werden. Der Detektor sieht einen viel größeren Raumwinkel, was zu deutlich höheren Werten für die Sensitivity führt. Aufgrund der beiden letzten Punkte liegen auch die Nachweisgrenzen viel niedriger, typischerweise im pg-Bereich, bei Synchrotron-TXRF im fg-Bereich.



**Abbildung 2.25:** Totalreflexion von Röntgenstrahlung – stehende Wellen [3]

### *TXRF-Spektrum*

In einem TXRF-Spektrum sind neben den charakteristischen Fluoreszenzlinien der verschiedenen Elemente typischerweise folgende Phänomene auf, die man bei einer Auswertung berücksichtigen sollte: [3] [9]

- **Primärstrahlung**  
Die Primärstrahlung, die die Probe anregt, wird an der Probe selbst, am Probenträger und an Luft elastisch und inelastisch gestreut und gelangt so in den Detektor. Jedes TXRF-Spektrum weist daher einen hohen elastischen Streupeak bei  $E = E_0$  (z.B.: Mo- $K\alpha$  bei 17,48 keV) auf. Etwas zur niederenergetischeren Seite versetzt bei einer Energie  $E'$  findet man den inelastischen Streupeak (Compton-peak).
- **Streuung an Luft und am Probenträger**  
Bei der Streuung der Primärstrahlung an Luft wird auch diese zur Emission von Fluoreszenzstrahlung angeregt. Da Sauerstoff eine zu niedrige Fluoreszenzenergie hat und nicht bis zum Detektor gelangt, ist der einzige Peak, der durch die Luftstreuung bedingt wird, derjenige des Elements Ar (2,96 keV).  
Die Streuung am Probenträger führt im Allgemeinen zu einem dominanten Si-Peak am niederenergetischen Ende des Spektrums (1,74 keV), da die gebräuchlichsten Reflektormaterialien Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und Si sind.
- **Detektorartefakte**  
Zusätzlich zu diesen rein physikalischen Peaks treten noch Effekte auf, die auf Prozesse im Detektor und die Detektorelektronik zurückzuführen sind:  
*Compton-Rückstreuung (Compton backscattering):* tritt auf, wenn ein zu detektierendes Photon auf den Detektorkristall trifft und inelastisch rückgestreut wird ( $180^\circ$ ). Das dabei entstehende Comptonelektron gelangt in den Detektor und gibt dort seine Energie ab.  
*Summen-Peaks:* treten bei sehr hohen Zählraten auf. Dabei treffen zwei Photonen innerhalb einer so kurzen Zeitspanne auf den Detektor, dass sie als ein einziges Photon mit einer Energie, die der Summe der beiden Einzelenergien entspricht, verarbeitet werden.

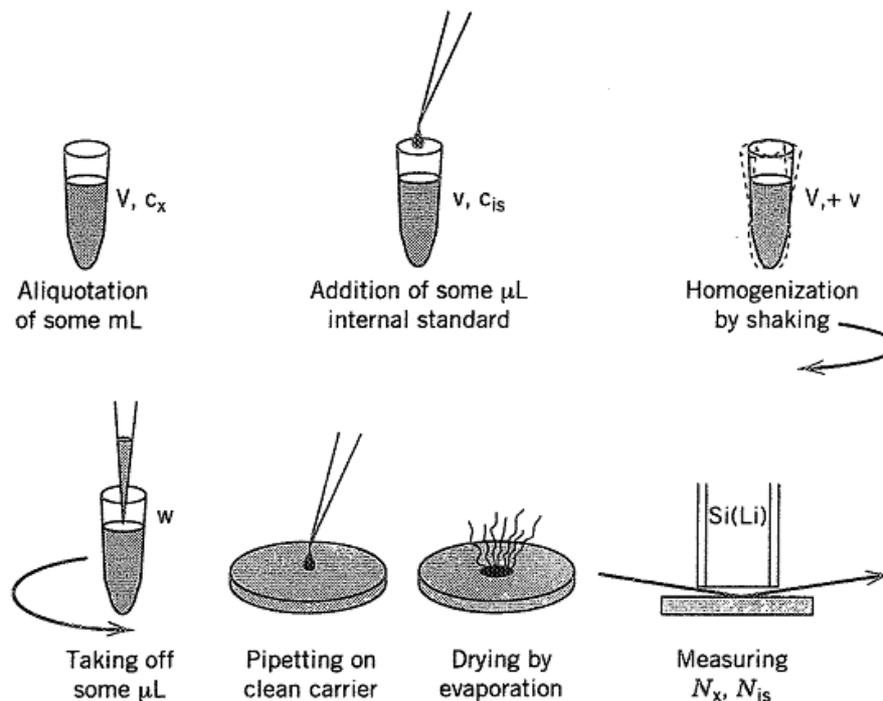
*Escape-Peaks*: treten bei Peaks mit hohen Intensitäten auf. Dabei entstehen durch Anregung des Detektormaterials (in unserem Fall Si) Fluoreszenzphotonen, die normalerweise wieder im Detektor absorbiert werden, den Detektorkristall aber auch verlassen können. In diesem Fall entstehen Escape-Peaks mit einer um 1,74 keV geringeren Energie neben der eigentlichen Fluoreszenzlinie.

*unvollständige Ladungssammlung*: tritt auf, wenn vom einfallenden Photon erzeugte Sekundärelektronen aus dem Detektorkristall gelangen. Der Hintergrund auf der niederenergetischen Seite wird dadurch erhöht. Aufgrund dessen wird der Peak asymmetrisch (*low energy tailing*).

### Probenvorbereitung

Die beiden wichtigsten Arten von Probenträgern für TXRF sind Si-Wafer und Quarzreflektoren. [3] In dieser Diplomarbeit wurden ausschließlich Quarzreflektoren mit 30 mm Durchmesser und 3 mm Dicke verwendet.

Die Schritte der Probenvorbereitung in der TXRF sind in Abb. 2.26 dargestellt. Für die Quantifikation von unbekanntem Proben ist es wichtig, vor der Analyse einen internen Standard zur Probelösung hinzuzugeben. Um das gemessene Spektrum nicht zu verfälschen, ist es notwendig, dass der Reflektor sauber ist. [3]



**Abbildung 2.26:** Probenherstellung in der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) [3]

Zur Herstellung sauberer Probenträger (*Blanks*) wurde in dieser Diplomarbeit folgendes Verfahren angewendet:

Die Probenträger werden zuerst nebeneinander auf einem saugfähigen Papiertuch aufgelegt. Dann gibt man auf jeden Probenträger einige Tropfen des alkalischen Lösungsmittels Decon 90 [16] und lässt es für einige Minuten einwirken. Danach werden die Reflektoren mit tridestilliertem Wasser und anschließend Aceton ab gespült. Befinden sich sichtbare

Verunreinigungen auf der Oberfläche des Probenträgers, so ist es ratsam, das Lösungsmittel mit einem hochreinen Putztuch (*clean wipe*) zu verreiben und anschließend abzuspülen. Waren die Probenträger nicht sehr stark verunreinigt (z. B. Blanks, die längere Zeit an der Laborluft gelegen sind), so reicht es aus, die Probenträger nach dem Abspülen mit Aceton in die Cleanbench zum Trocknen zu legen und anschließend zu vermessen.

Ansonsten ist der nächste Schritt, die Proben in eine Teflonhalterung zu stecken und diese in verdünnter Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) für etwa 15 Minuten auf ca.  $60^\circ\text{C}$  zu erhitzen. Danach werden die Proben in der Halterung zuerst mit tridestilliertem Wasser und danach mit Aceton abgespült. Durch das "Auskochen" in Salpetersäure sollten auch hartnäckigere Verunreinigungen beseitigt werden können.

Vor der Verwendung sind die gereinigten Reflektoren mit einem Spektrometer zu vermessen. Können in den erhaltenen Spektren Verunreinigungen festgestellt werden, so sind die betreffenden Reflektoren ein weiteres Mal zu reinigen.

Es ist bei der Reinigung der Reflektoren auf höchste Sauberkeit zu achten, das heißt, man sollte Einweghandschuhe verwenden, auch zum Schutz der eigenen Hände vor den verwendeten Chemikalien. Sich über die Reflektoren zu beugen oder die Oberfläche der Reflektoren zu berühren sollte vermieden werden. Weiters müssen die verwendeten Chemikalien sehr sauber sein, um Kontaminationen zu vermeiden.

Da die Oberfläche von Quarzreflektoren hydrophil ist, zerlaufen die Tropfen sehr leicht. Um dies zu verhindern, macht man die Oberfläche hydrophob. Dies geschieht zum Beispiel, indem man  $10\ \mu\text{l}$  eines Silikonöls (Serva [17]) auf den Reflektor aufbringt.

#### *Anwendungsgebiete der TXRF*

Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse kann in vielen verschiedenen Gebieten eingesetzt werden, zum Beispiel [4]:

- *Umweltanalytik*: Wasserproben, Aerosole, Bodenproben, Pflanzen, Speisen und Getränke, Kohle
- *Medizin/Biologie*: Körperflüssigkeiten (Blut, Serum, Urin), Gewebe, Haare, Enzyme, Knochen
- *Industrie/Technik*: Oberflächenanalyse von Si- oder GaAs-Wafern, dünne Schichten, Öl, Chemikalien
- *Mineralogie*: Erze, Mineralien, Sand
- *Kunst/Archäologie/Forensik*: Pigmente, Gemälde, Schmuckstücke, Textilien, Schmauchspuren, Banknoten

## 3. Experimentelle Komponenten

### 3.1 Niederleistungs-Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (Low Power TXRF)

Die für diese Diplomarbeit nötigen Messungen sollten auf einer im Röntgenlabor vorhandenen, im Rahmen der Diplomarbeit von Christian Felling [10] 2010 gebauten Low Power TXRF-Anlage durchgeführt werden.

Da anfangs nur ein provisorischer Aufbau vorhanden war, musste die Anlage zuerst fix aufgebaut werden. Weiters wurden auch einige Änderungen und Verbesserungen am ursprünglichen Aufbau vorgenommen.

#### 3.1.1 Funktionsweise und Aufbau

Das Kernstück der Anlage ist eine Niederleistungs-Röntgenröhre der Serie 5000 von Oxford Instruments (Abb. 3.1) [18].

Die maximale Betriebsleistung beträgt 50 W bei einem Betrieb mit 50 kV und 1 mA. Damit ist es ausreichend, die Röhre bei Betrieb mit Luft zu kühlen. Zu diesem Zweck befinden sich auf der Rückseite des Röhrengehäuses zwei leise laufende Ventilatoren.

Die Röhre besitzt eine Mo-Anode und liefert eine Fokusgröße von etwa  $100\mu\text{m} \times 120\mu\text{m}$ . [10]

Da das Be-Austrittsfenster nur  $120\mu\text{m}$  dick ist, kann auch niederenergetische Streustrahlung (z.B. Mo-L-Linien) ohne größere Abschwächung durchdringen. Diese Energien werden am Multilayer totalreflektiert, da der Braggwinkel für Mo- $K\alpha$  klein ist und daher auch  $\varphi < \varphi_{\text{crit}}$  auch für niedere Energien (1 bis 4 keV) erfüllt ist. Um diese Energien abzuschirmen, wurde ein  $500\mu\text{m}$  dickes Al-Plättchen als Filter vor der Austrittsblende positioniert.

Die verwendete Niederleistungs-Röntgenröhre besitzt 3 wesentliche Charakteristika: [9]

- Die Kathode liegt auf Erdpotential, während die Anode auf positiver Hochspannung liegt, was bewirkt, dass die Elektronen von der Anode angezogen werden. Dies minimiert die aus der Röhre gelangende Streustrahlung. Daher ist auch das dünne Be-Fenster möglich.
- Die Kühlung erfolgt durch ein zirkulierendes Ölbad, das wiederum von außen durch Luft gekühlt wird.
- Ein Breaker (Thermoswitch) unterbricht den Betrieb, wenn die Temperatur zu hoch wird (max.  $55^\circ\text{C}$ )

Nach dem Austrittsfenster ist eine horizontale Austrittsblende mit einer Spaltbreite von  $50\mu\text{m}$  positioniert, die den Strahl strichförmig kollimiert

Der Strahl wird mit einem Mo/Si-Multilayer-Monochromator monochromatisiert. Der Monochromator besteht aus 100 Lagen mit je 4 nm Dicke. Trifft der Strahl in geeignetem Winkel auf den Multilayer, so wird er Bragg-reflektiert und man erhält zwei Strahlen: den "Originalstrahl", der noch das gesamte Spektrum enthält und etwas darüber den "monochromatisierten" Bragg-Reflex, der nur noch die gewünschte Wellenlänge enthält (Abb. 3.2).

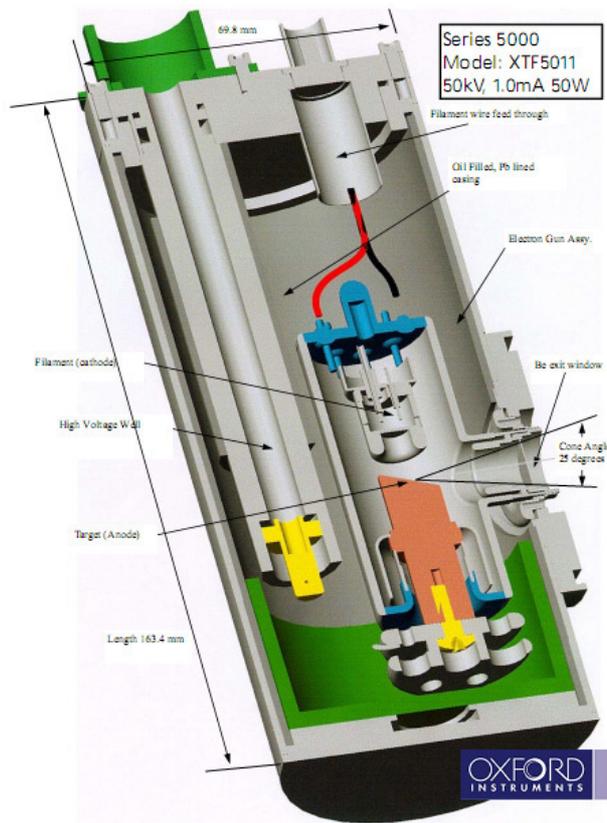


Abbildung 3.1: Oxford Series 5000-Niederleistungsröntgenröhre [18]

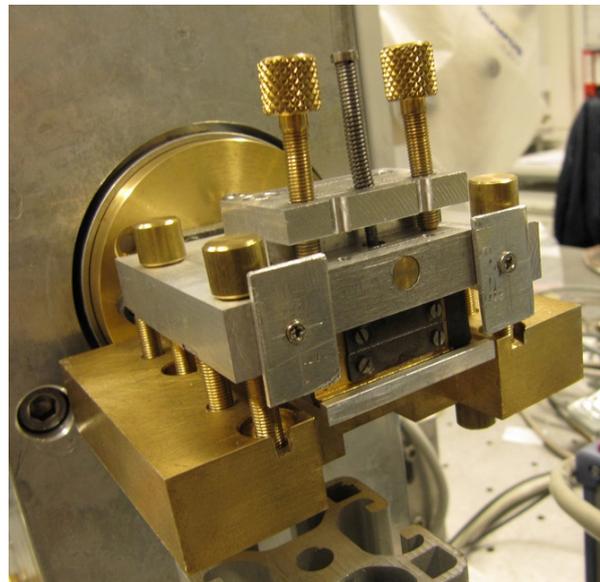
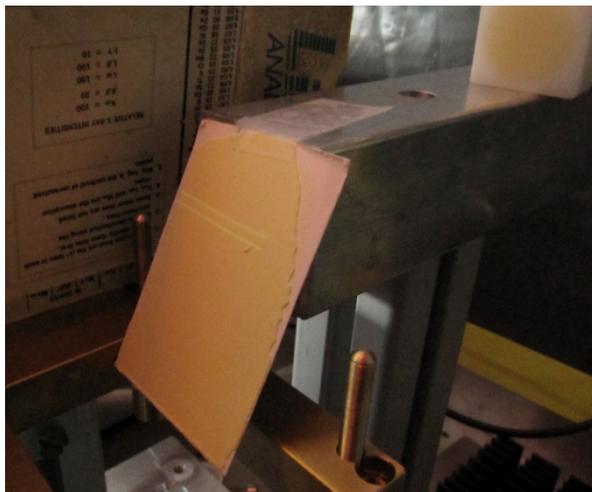


Abbildung 3.2: Originalstrahl und totalreflektierter Strahl, sichtbar gemacht auf einem ZnS-Leuchtschirm (links) – **Abbildung 3.3:** Multilayereinheit mit 50 $\mu$ m-Austrittsblende (rechts)

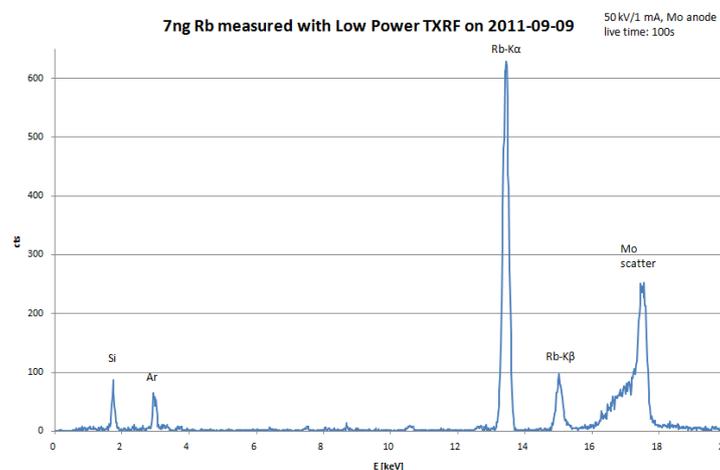
Der Originalstrahl wird durch eine weitere 50 $\mu$ m-Blende (Abb. 3.3) ausgeblendet und der nutzbare monochromatische Strahl erhält eine rechteckige Form mit einer Abmessung von etwa 50 $\mu$ m x 20mm. [10]

Der Strahl wird am Probenträger totalreflektiert. Der Probenträger wird in einer eigens dafür konstruierten Probenträgerhalterung (Abb. 3.3) in einen Schlitz gesteckt und mit Hilfe eines Stempels in die durch drei Stahlkugeln definierte Messposition gedrückt.



**Abbildung 3.4:** Probenträgerhalterung (unten mitte) und verschiedene Proben auf TXRF-Quarzreflektoren

Als Detektor dient ein leihweise zur Verfügung gestellter SDD-Detektor der Serie AXAS-M der Firma KETEK, München [19] (Abb. 3.6), mit einer Detektorfläche von 100 mm<sup>2</sup>, kollimiert auf 80 mm<sup>2</sup>. Der Detektorkristall ist 450  $\mu$ m dick. Die Dicke des Berylliumfensters beträgt 25 $\mu$ m. Die FWHM des Detektors für Mn-K $\alpha$  ist kleiner als 150 eV [19]. Die Energiekalibrierung erfolgt entweder mit einer Fe-55-Probe, die wie ein Quarzreflektor in der Probenhalterung unter den Detektor geschoben werden kann oder mit verschiedenen Targets (z.B. Rb und Mo) einer Am-241-Ringquelle, die bei ausgebautem Detektor vor diesen gehalten wird. Abb. 3.5 zeigt das mit dem Detektor aufgenommene, fast hintergrundfreie Spektrum einer 7 ng Rb-Probe.



**Abbildung 3.5:** Spektrum einer 7ng Rb-Referenzprobe



**Abbildung 3.6:** Ketek AXAS-M-100mm<sup>2</sup>-Detektor in Messposition

Mit einer CCD-Kamera kann der Röntgenstrahl auf einem Monitor sichtbar gemacht werden, was beim (groben) Justieren sehr hilfreich ist.

Die Aufnahme der Spektren erfolgt mit der Software DPP. Die Auswertung erfolgt nach Konvertierung in das geeignete Dateiformat mit dem Programm AXIL.

Die Röntgenröhre wird von einem Generator der Firma Matsusada [20] mit Hochspannung versorgt. Der schematische Aufbau der Elektronik um den Hochspannungsgenerator [21] ist in Abb. 3.7 dargestellt

Die Komponenten sind kompakt mit geringen Abmessungen, was eine gute Basis für ein transportables Spektrometer ist.

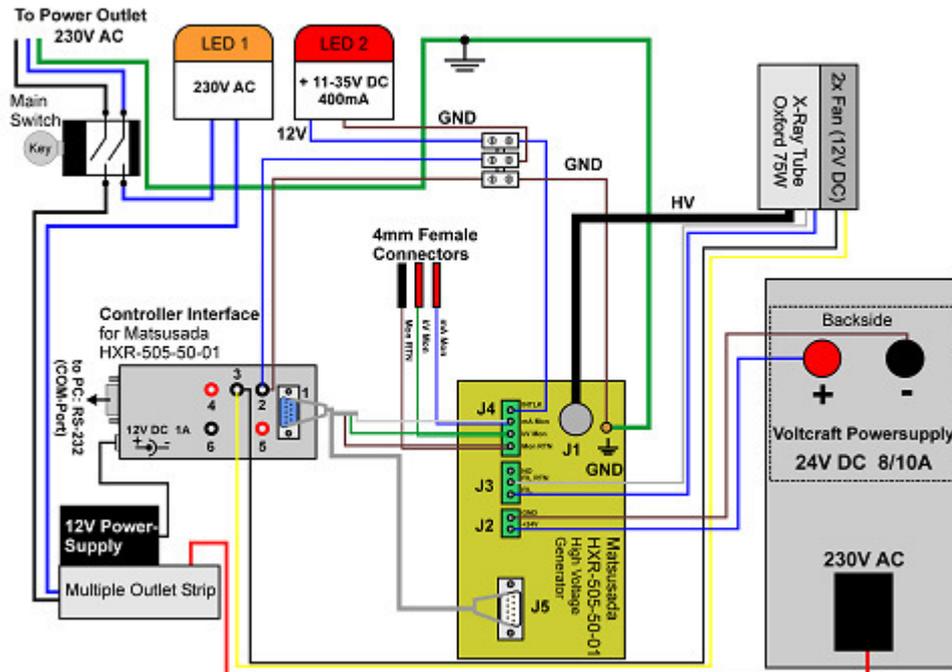


Abbildung 3.7: Schematische Skizze der Elektronik für die Low Power TXRF-Anlage [21]

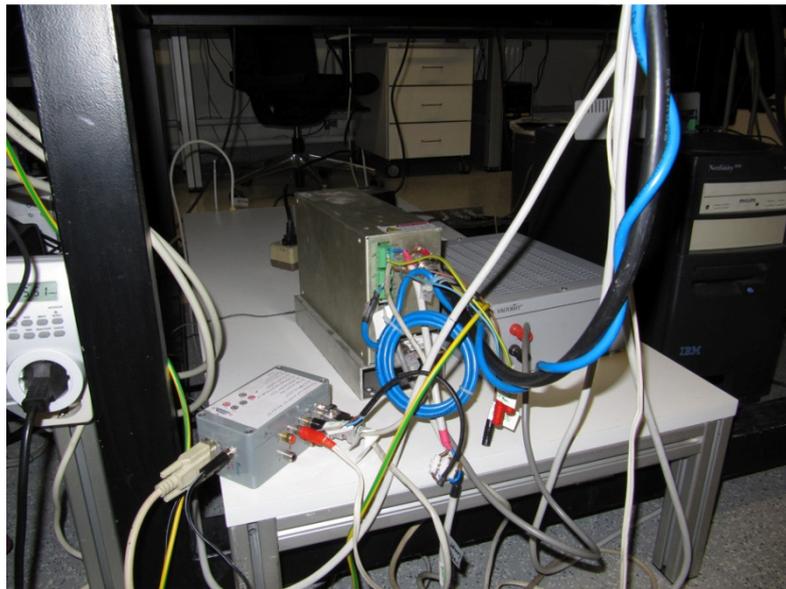


Abbildung 3.8: Elektronische Komponenten der Low Power TXRF-Anlage

## 3.1.2 Vorgenommene Veränderungen

### 3.1.2.1 Aufbau der Messanordnung auf der optischen Bank

Der ursprüngliche Messaufbau befand sich in einer Lade in einem fahrbaren Metallgehäuse (Abb. 3.9) [21].

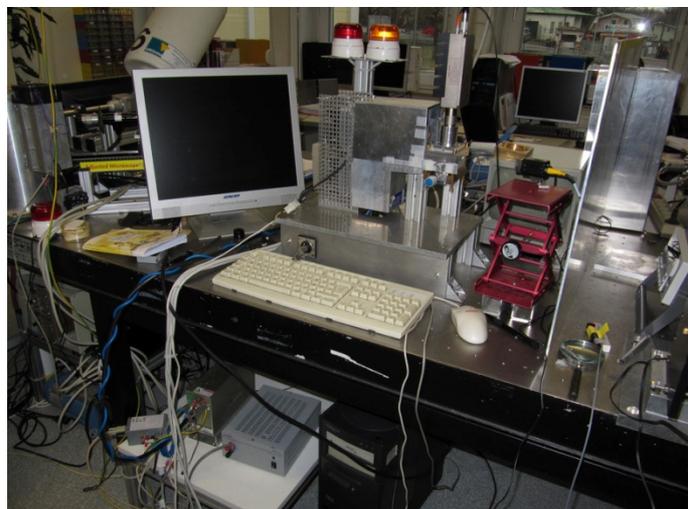
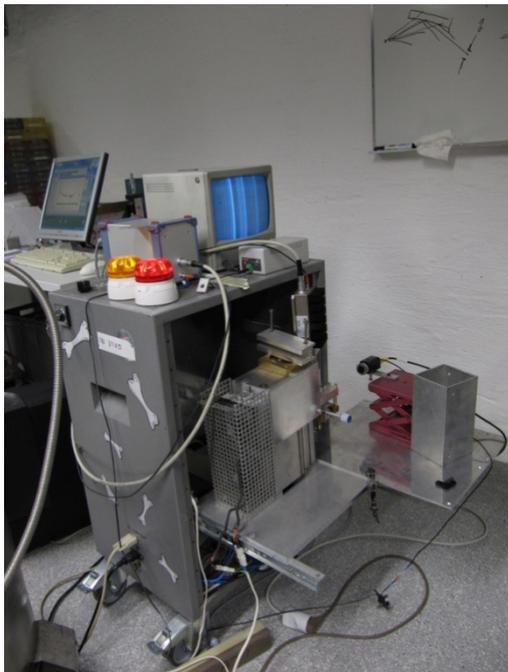
Da diese Versuchsanordnung nicht stoßfest war und dadurch den Reflex über einen längeren Zeitraum nicht stabil halten konnte, wurde beschlossen, die gesamte Anlage auf der optischen Bank neu aufzubauen.

Der Aufbau befindet sich weiterhin auf der ursprünglichen Bodenplatte, die nunmehr von vier ITEM-Profilen [22] gehalten wird. Controller und Spannungsversorgungen befinden sich nun auf einem eigens dafür angefertigten Tisch unter der optischen Bank (Abb. 3.8).

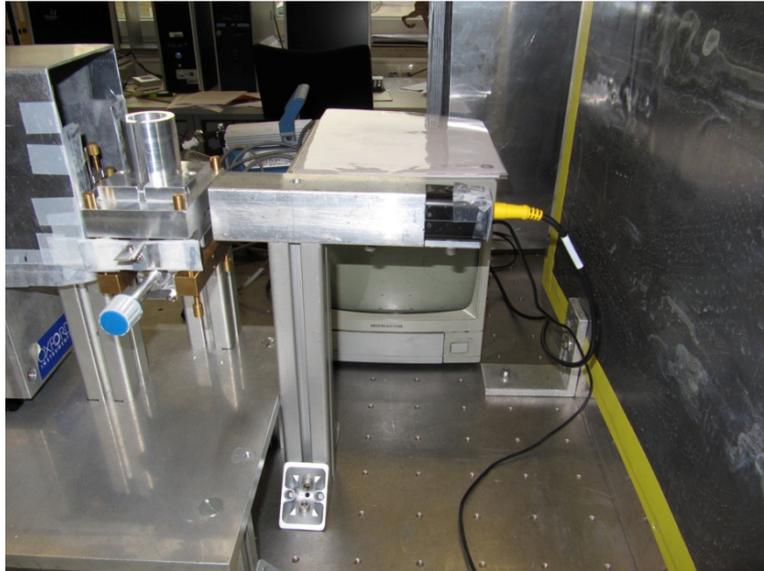
Für die Kamera wurde eine ebenfalls von einem ITEM-Profil gehaltene Führungsschiene angefertigt, die ein unbeabsichtigtes Hineingreifen in den Strahlengang verhindern soll und gleichzeitig zur Abschirmung etwaiger Streustrahlung am Strahlaustritt dient. Da hinter der Kamera selbst noch Strahlung detektiert werden konnte, wurde die Rückseite der Kamera mit Blei beklebt (Abb. 3.11)

Weiters wurde eine mit Blei bedeckte Strahlenschutzwand zwischen der Low Power-TXRF-Anlage und dem benachbarten Messaufbau aufgestellt.

Abb. 3.10 zeigt die Low Power TXRF-Anlage im Zustand nach dem Neuaufbau auf der optischen Bank.



**Abbildung 3.9:** Alter Messaufbau der Low Power TXRF-Anlage (links) –  
**Abbildung 3.10:** Low Power TXRF-Anlage auf der optischen Bank (rechts)



**Abbildung 3.11:** Kameraführung

### 3.1.2.2 Änderungen und Verbesserungen am Aufbau

#### *Strahlenschutz:*

Da von der Multilayeranordnung noch eine relativ starke Streustrahlung ausging, wurde die aus Aluminium gefertigte Strahlenschutzhaube innen so weit mit Blei ausgekleidet, dass keine aus dem Bereich der Multilayer-Anordnung stammende Streustrahlung mehr detektiert werden konnte (Abbildung 3.12). Weiters wurde auf der Strahlenschutzhaube selbst ein Warnschild angebracht.



**Abbildung 3.12:** Mit Blei ausgekleidete Strahlenschutzhaube

Eine Strahlenschutzabschirmung an der Probenträgerhalterung aus Aluminium und Blei wurde wieder entfernt, da sie sich als hinderlich beim Probenwechsel erwies und keine sichtbare Abschirmwirkung zeigte. Die unter der Probenhalterung detektierte Streustrahlung stammte aus der Multilayer-Einheit und konnte durch weiteres Anbringen von Blei an den Rändern der Strahlenschutzhaube gut unterdrückt werden.

*Messaufbau alt:*

Da eine optimale Justierung der TXRF-Einheit mit den ursprünglich vorhandenen M4-Schrauben nur sehr schwer erreicht werden konnte, wurden die unteren Schrauben, auf denen die TXRF-Einheit ruht, durch M5-Feingewindeschrauben ersetzt (Abb. 3.13). Die oberen Schrauben, die nur zum Festziehen dienten, wurden belassen.



**Abbildung 3.13:** M5-Feingewindeschrauben für die Justierung des TXRF-Teils

Da der Detektor in Messposition eine sehr schlechte Halbwertsbreite lieferte (Mn-K $\alpha$  FWHM  $\sim$ 200 eV anstatt  $<$  150 eV), musste er mit einer Schicht OZALITH®-Folie gegen äußere Störsignale isoliert werden.

*Messaufbau neu:*

Die Justiereinheiten sowohl für die Multilayer-Anordnung als auch für die TXRF-Einheit wurden weiter verbessert, indem die alten Konstruktionen mit je 8 Justierschrauben durch jeweils eine Translator-Rotator-Anordnung ersetzt wurden (Abb. 3.14 und 3.15).

Damit ist einerseits eine einfachere und genauere Justierung möglich, andererseits bleibt der Reflex nach der Justierung stabil bzw. kann durch geringfügiges Verdrehen der Mikrometerspindeln an Translator und/oder Rotator leicht wieder gefunden werden.

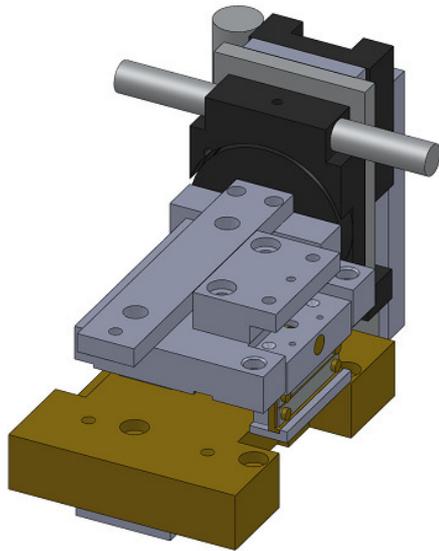
Die Stabilität des Reflexes war bei der ML-Anordnung nach erfolgter Justierung sehr gut gegeben, diejenige an der TXRF-Einheit war noch sehr berührungsempfindlich.

Daher wurde einerseits der ursprüngliche Rotatorbauteil getauscht und durch einen weniger leichtgängigen ersetzt, andererseits wurde eine Stützfeder angebracht, die die TXRF-Einheit in Position halten soll. Eine weitere Stabilisierung brachte der Einbau einer weiteren Mikrometerschraube zur Justierung der vertikalen Neigung (Abb. 3.17).

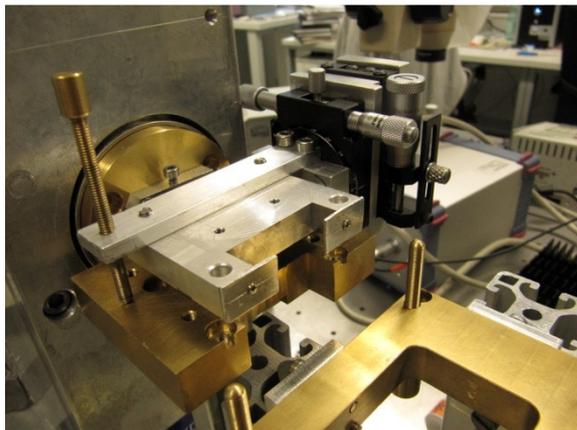
Mit diesen Verbesserungen wurde erreicht, dass die Anlage bei einigen Stunden durchgehenden Betriebs täglich über mehrere Tage hindurch stabil läuft, ohne nachjustiert werden zu müssen.

Aufgrund des Einbaus der Multilayer-Goniometereinheit musste die Strahlenschutzhaube leicht verändert werden.

Abb. 3.16 und 3.17 zeigen den aktuellen Zustand des Messaufbaus mit den beiden Goniometereinheiten.

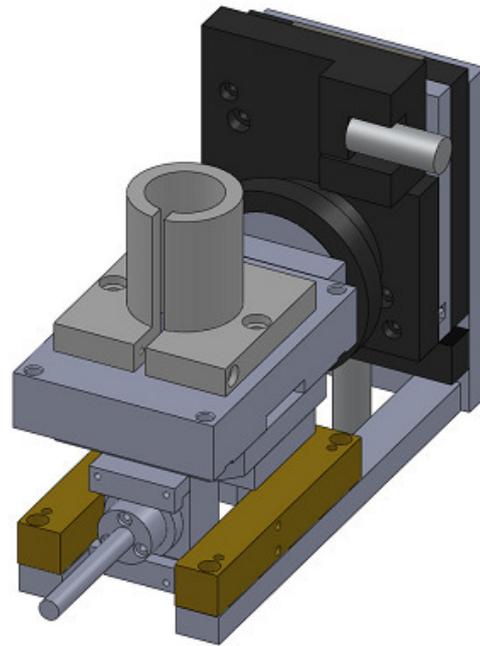


a)

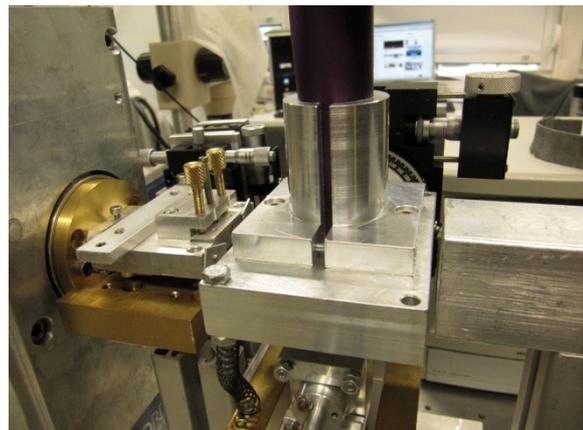


b)

**Abbildung 3.14:** Goniometeranordnung für die Multilayer-Anordnung (a...Skizze, b...Aufbau). Hinweis: Die M4-Stützschaube (links) wurde nachträglich entfernt, da die Stabilität ausreichend gegeben war.

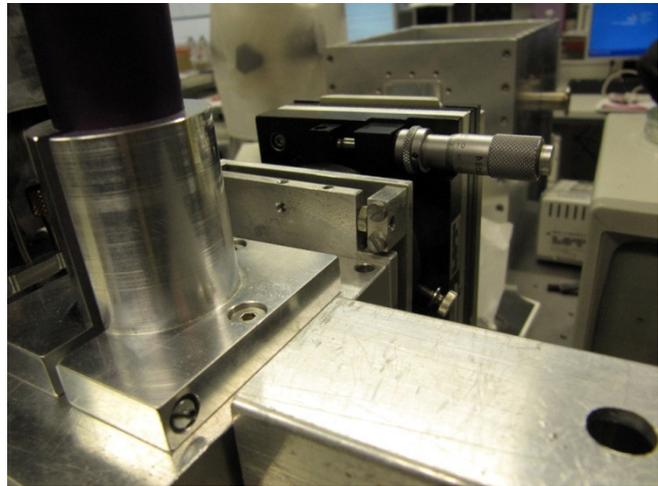


a)



b)

**Abbildung 3.15:** Goniometeranordnung für den TXRF-Teil (a...Skizze, b...Aufbau)



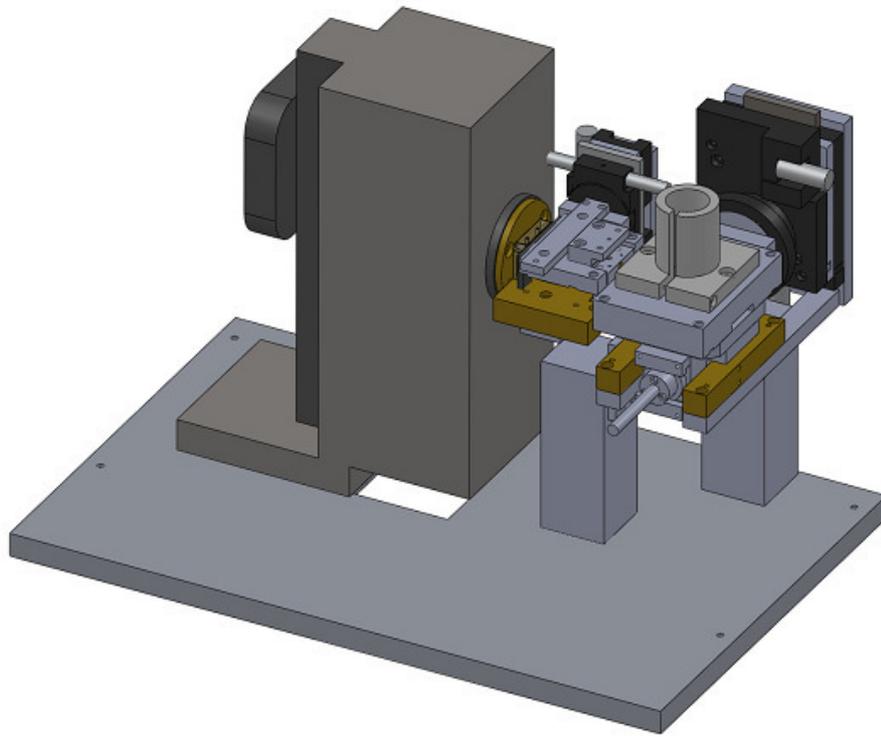
**Abbildung 3.16:** aktueller Messaufbau (links) – **Abbildung 3.17:** aktueller Messaufbau, Detailansicht (rechts)

Da sich der Aufbau des Messrechners auf der optischen Bank mit der Zeit als störend erwies, wurde dieser auf einem Beistelltisch neu aufgebaut. Hiermit erhielt der Messplatz seine aktuelle Gestalt (Abb. 3.18).

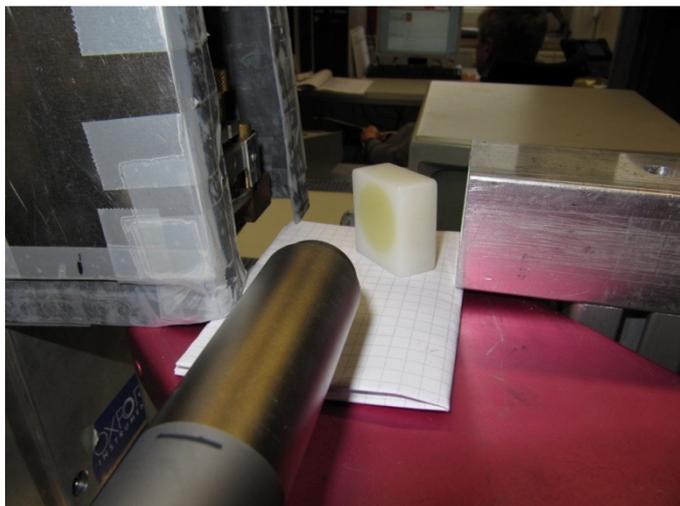
Abb. 3.19 zeigt eine Skizze der Low Power TXRF-Anlage mit den neuen Goniometereinheiten.



**Abbildung 3.18:** Low Power TXRF-Messplatz (Strahlenschutzhaube nicht aufgesetzt)



**Abbildung 3.19:** Low Power TXRF-Anlage mit den neuen Goniometeranordnungen (Skizze)



**Abbildung 3.21:** Streuanordnung zur Untersuchung der Primärstrahlung auf Ni (links) –  
**Abbildung 3.22:** Röhrenflansch mit Al-Nase (rechts)

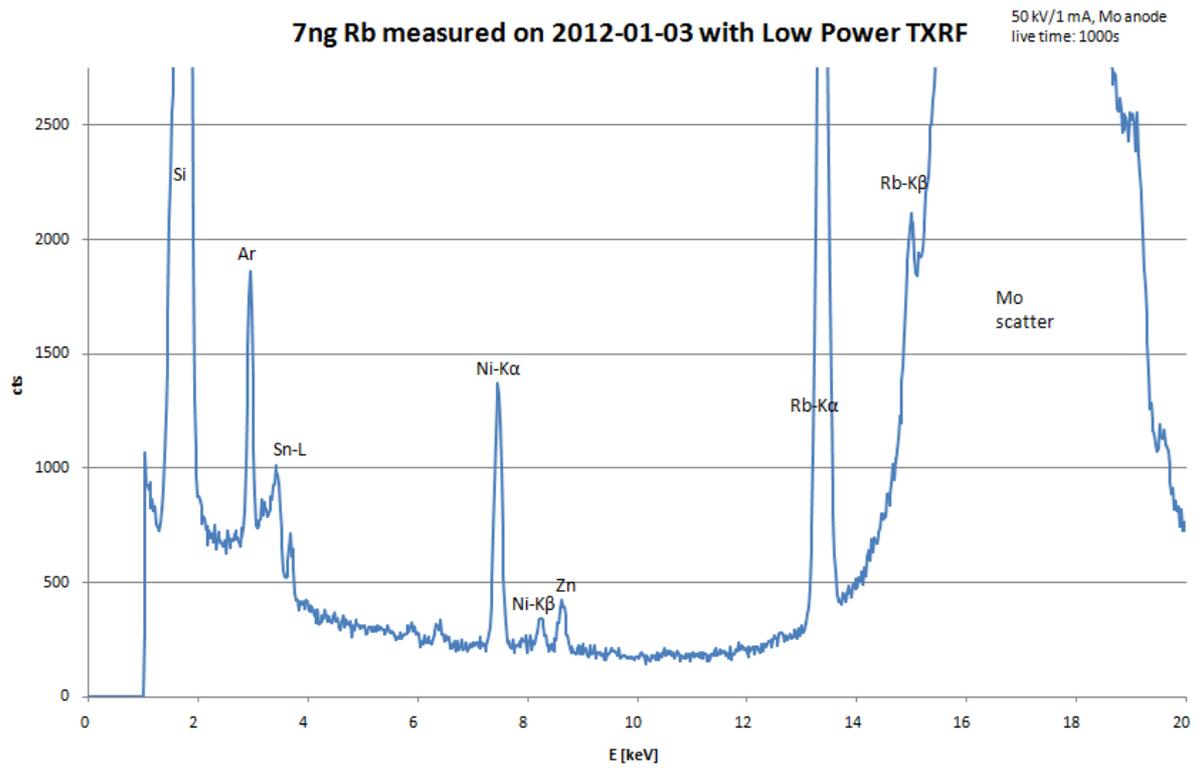
### 3.1.3 Ni-Problem

Wie C. Felling in seiner Diplomarbeit bereits erkannte [10], sind in den mit der Low Power-TXRF-Anlage aufgenommenen Spektren immer mehr oder weniger stark ausgeprägte Ni-Peaks erkennbar.

Um dieses Problem näher untersuchen zu können, wurden TXRF-Teil und Monochromatoranordnung vollständig entfernt und beim Wiederaufbau Schritt für Schritt die Spektren der an einem PE-Streukörper gestreuten Röntgenstrahlung aufgenommen (Abb. 3.21).

Da die Oberfläche um das Strahlaustrittsfenster der Röntgenröhre aus vernickeltem Stahl besteht und möglicherweise einen Beitrag zu dem störenden Signal liefert, wurde eine Al-Nase angefertigt, die in den Röhrenflansch gesteckt wird (Abb. 3.22), um einen Kontakt der austretenden Röntgenstrahlung mit dem vernickelten Stahl zu verhindern. Diese Maßnahme konnte den Störpeak aber nicht beseitigen.

Im Laufe der Diplomarbeit wurde immer klarer, dass die Ni-Verunreinigungen aus dem Inneren des Detektors selbst kommen mussten, da das Ni-Signal durch keine Maßnahme unterdrückt werden konnte. Ein Spektrum einer auf einem zuvor blankgemessenen Reflektor neu aufgetragenen 7 ng Rb-Probe ist in Abb. 3.23 zu sehen und zeigt neben einem sehr intensiven Ni-Peak auch Sn-L-Linien, die von im Detektor vorhandenem Lötzinn erzeugt wurden.



**Abbildung 3.23:** Spektrum einer 7ng Rb-Probe mit massiv sichtbaren Ni-K- und Sn-L-Linien

### 3.2 Atomika 8030C

Der Großteil der Messungen für diese Diplomarbeit wurde auf dem kommerziell hergestellten Spektrometer 8030C der Firma Atomika (heute AMETEK-CAMECA [23]) durchgeführt.



**Abbildung 3.24:** Messplatz Atomika 8030C

Das Spektrometer und der zugehörige Messplatz sind in Abb. 3.24 abgebildet.

Das Spektrometer besitzt eine Röntgenröhre mit Mo-W-Mischanode. Über den jeweils geeigneten Neigungswinkel des Multilayers lassen sich verschiedene Anregungsenergien einstellen: Mo-K $\alpha$  (17,4 keV), W-L $\alpha$  (8,4 keV), W-L $\beta$  (9,7 keV) oder ein Ausschnitt des Bremsspektrums bei 32 oder 35 keV. Hiermit kann man für jede Probe die geeignete Anregungsenergie wählen. Es können sogar leichte Elemente wie Na, Mg oder Al nachweisbar gemacht werden. Weiters lassen sich Elemente höherer Ordnungszahl bei geeigneter Wahl der Anregungsenergie über ihre K-Linien nachweisen.

Der Detektor ist ein stickstoffgekühlter (77 K) Si(Li)-Detektor mit einer aktiven Fläche von 80 mm<sup>2</sup>. Die FWHM für Fe-55 ist kleiner als 150 eV. Das Be-Eintrittsfenster hat eine Dicke von 12  $\mu$ m.

Die Energiekalibrierung erfolgt einerseits mit Hilfe einer Fe-55-Quelle, die unter den Detektor gehalten wird, andererseits, bei bereits justierter und messbereiter Anlage, mit einer Kalibrierprobe, die manuell geladen werden kann. In unserem Fall ist dies eine selbst hergestellte 100 ng Ni-Referenzprobe. Diese wird auch zur Überprüfung der Zählrate eingesetzt. Falls diese zu niedrig ist, muss eine Neujustierung von Röhre und Multilayer erfolgen. [24] [25]

Das Spektrometer verfügt über ein Probenkarussell für insgesamt 8 Kassetten mit je 18 Positionen für die Reflektoren. Durch Drehen des Probenkarussells und Verschieben nach oben oder unten gelangt der Reflektor vor den Eingangsschlitz. Der Probenarm wird ausgefahren. Anschließend wird das gesamte Probenkarussell etwas nach unten verschoben, sodass die gewählte Probe auf dem Probenarm liegen bleibt. Der Probenarm wird wieder eingefahren und der Reflektor nach oben gepresst. Die Oberfläche des Reflektors liegt somit

immer in der Referenzebene, die durch die Eingabe des Winkels für die Totalreflexion definiert wurde.

Die Software des Spektrometers verfügt über eine eigene Auswertefunktion (Abb. 3.26), mit der die Proben quantifiziert werden können, wenn zuvor ein interner Standard in bekannter Konzentration der Probenflüssigkeit zugegeben wurde. Die Auswertung erfolgt dadurch, dass die Peaks einzeln angefitet und in Relation zum Peak des internen Standards gesetzt werden.

Die Nachweisgrenzen liegen im ppb- bzw. pg-Bereich. [24] [25]

Abb. 3.25 zeigt ein mit dem Spektrometer aufgenommenes Blankspektrum.

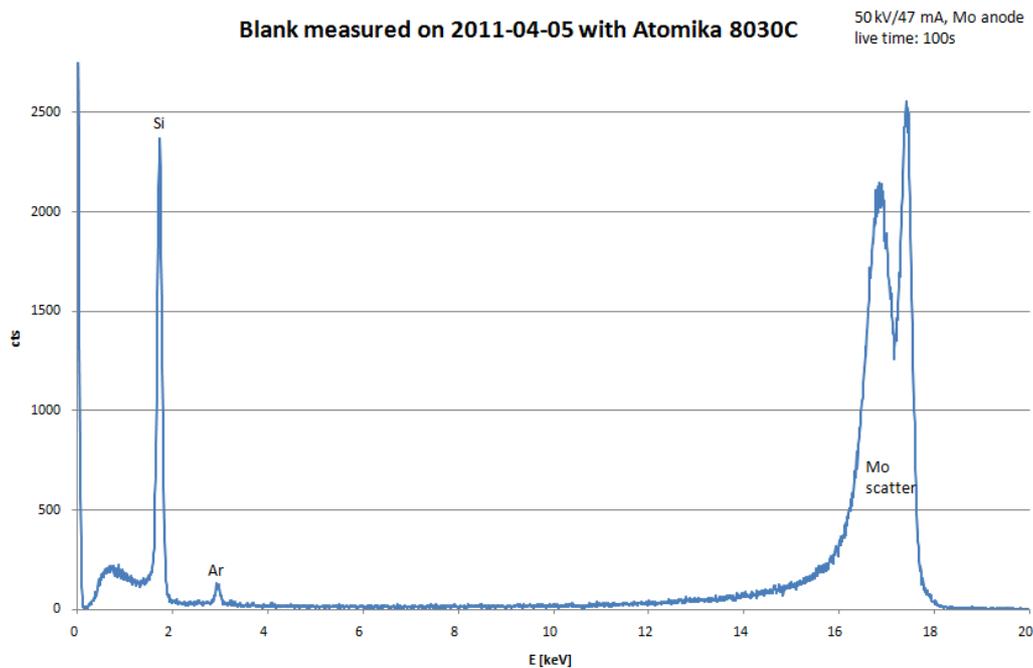


Abbildung 3.25: Blankspektrum Atomika 8030C

Sample: PM1 + 5ngY 205  
 System ID: 943/4-543-1-2/01001  
 Listed at 17:05 on wednesday, January 04, 2012

A T O M I K A T X R F 8 0 3 0 C

Filename: c:\txrfdata\ac1\j8\683.spe  
 Measurement: 1000 seconds  
 Excitation: Mo-K (thin)  
 Tube current: 47 mA  
 Element list: DEKATI\_Y.SQS

atomika, Job number 8  
 Date: 04.01.2012 Time: 16:45  
 Filter: Zr20  
 System resolution: 89 ev  
 Avg DT: 16.3 % , 4908 cps

Element & line	Conc. ± sigma [ng]	RSD [%]	Peak area ± sigma [counts/sec]	Fit index
Al K	< 26.059		0.13 ± 0.23	14.1
Si K	2177.834 ± 17.787	0.817	94.30 ± 0.46	23.9
S K	29.165 ± 1.129	3.870	8.80 ± 0.34	1.7
Cl K	30.213 ± 0.635	2.102	18.15 ± 0.36	2.3
Ar K	13.511 ± 0.322	2.381	13.80 ± 0.32	1.9
K K	14.941 ± 0.273	1.825	23.38 ± 0.40	7.1
Ca K	84.883 ± 0.645	0.760	189.70 ± 0.73	7.9
Ti K	1.956 ± 0.100	5.130	7.98 ± 0.41	1.6
Cr K	0.898 ± 0.064	7.104	6.20 ± 0.44	22.2
Mn K	1.667 ± 0.075	4.522	14.61 ± 0.65	48.1
Fe K	140.031 ± 0.940	0.671	1531.68 ± 2.22	38.7
Ni K	0.180 ± 0.019	10.309	2.90 ± 0.30	2.1
Cu K	5.092 ± 0.050	0.978	96.73 ± 0.70	2.5
Zn K	4.778 ± 0.047	0.986	105.18 ± 0.78	1.8
Se K	< 0.024		0.53 ± 0.32	1.1
Br K	0.166 ± 0.011	6.389	6.74 ± 0.43	1.0
Rb K	0.030 ± 0.010	34.829	1.55 ± 0.54	8.0
Sr K	0.271 ± 0.013	4.863	15.72 ± 0.76	9.7
Y K ref.	5.225 ± 0.034	0.655	259.60 ± 1.70	17.4
Mo K	No calibration factor		53.09 ± 0.96	
Ba L	2.412 ± 0.202	8.360	8.27 ± 0.69	12.9
W L	0.149 ± 0.041	27.721	3.10 ± 0.86	1.4
Pb L	0.508 ± 0.019	3.765	18.42 ± 0.68	4.0
Pb M	Not detected			
Bi L	0.089 ± 0.016	18.038	3.38 ± 0.61	5.3
Bi M	Deconvolution only		4.91 ± 0.91	9.9

Abbildung 3.26: Auswertung mit dem Auswerteprogramm von Atomika 8030C

### **3.3 Nanoliter-Applikationseinheit**

#### **3.3.1 Grundlegendes und Aufbau**

Die Nanoliter-Applikationseinheit wurde von Franziska Stadlbauer im Rahmen ihrer Diplomarbeit [28] in den Jahren 2009 bis 2010 gebaut.

Das Herzstück der Einheit ist eine Vorrichtung (UMP3 Microsyringe Injector [26]), auf welcher die zu verwendende Spritze befestigt wird. In dieser Vorrichtung befindet sich auch ein Schrittmotor, der die Aufnahme bzw. Abgabe der Probenflüssigkeit steuert.

Der Motor wird über eine Kontrollbox (Micro4 Controller) angesteuert, mit welcher sich bis zu 4 Spritzen gleichzeitig bedienen lassen. Es lassen sich hierbei das anzusaugende bzw. auszustoßende Volumen, die Ansaug- bzw. Ausstoßrate sowie der verwendete Sprizentyp einstellen.

Als Spritze wird eine 10 µl-Spritze der Firma SGE Analytical Science verwendet. Diese hat laut Bedienungsanleitung eine Genauigkeit von  $\pm 3\%$ . [27]

Laut [28] liegt das minimal aufpipettierbare Volumen für diesen Sprizentyp bei etwa 5 nl im Idealfall. Wie wir sehen werden, ist in der Realität das minimal aufpipettierbare Volumen bei weitem größer.

Das maximal mit der verwendeten Spritze aufsaugbare Volumen beträgt 6 000 nl.

Da die Nadel der Spritze aus Metall besteht, würde sie, besonders im Fall von sauren Probelösungen, die Proben verunreinigen und störende Peaks von Fe, Zn usw. produzieren. Daher werden PTFE-Röhrchen auf die Metallspitze aufgesetzt, damit die Probelösungen nicht mit dem Metall in Kontakt kommen und verunreinigt werden. Der große Nachteil dieser PTFE-Röhrchen ist ihr großer Durchmesser, weshalb sich aufgrund der Oberflächenspannung Tropfen mit zu kleinem Volumen nicht vollständig ablösen oder sich nicht ideal ausbilden können. Daher liegt das experimentell bestimmte minimal aufpipettierbare Volumen bei etwa 100 bis 300 nl. [28]

Der experimentelle Aufbau der Nanoliter-Applikationseinheit besteht aus einem Wafertisch mit 3 Schrittmotoren ( $r$ ,  $\varphi$ ,  $z$ ), über welchem der Microsyringe Injector positioniert ist (Abb. 3.33).

Die Schrittmotoren werden über 2 LabVIEW [29]-Programme angesteuert. Das Programm Height-control.vi steuert die Höhenkontrolle des Wafertisches ( $z$ -Richtung), das Programm r-phi-Position.vi steuert den Translations- und Rotationsmotor in der Ebene ( $r$ ,  $\varphi$ ).

Mit der Nanoliter-Applikationseinheit lassen sich mit hoher Präzision kleine Probenvolumina sowohl auf Si-Wafer als auch auf Quarzreflektoren aufbringen.

#### **3.3.2 Vorgenommene Änderungen**

Die Nanoliter-Applikationseinheit befand sich zu Beginn der Diplomarbeit in der Cleanbench (Abb. 3.27) Da sich die Handhabung aufgrund der schmalen Eingrifföffnung der Cleanbench als zu kompliziert herausstellte, wurde die Nanoliter-Applikationseinheit an einem anderen Ort neu aufgebaut. Damit wurde eine bei weitem einfachere Justierung ermöglicht, da man von allen Seiten sehr gut an das Gerät herankommt. Der Preis, den man dafür zu bezahlen hat,

ist allerdings, dass die Aufbringung der Proben nicht mehr unter Reinraumbedingungen erfolgt, was bei der kurzen Zeit, in der die Probe auf den Reflektor aufgebracht wird, kein großes Hindernis darstellt.

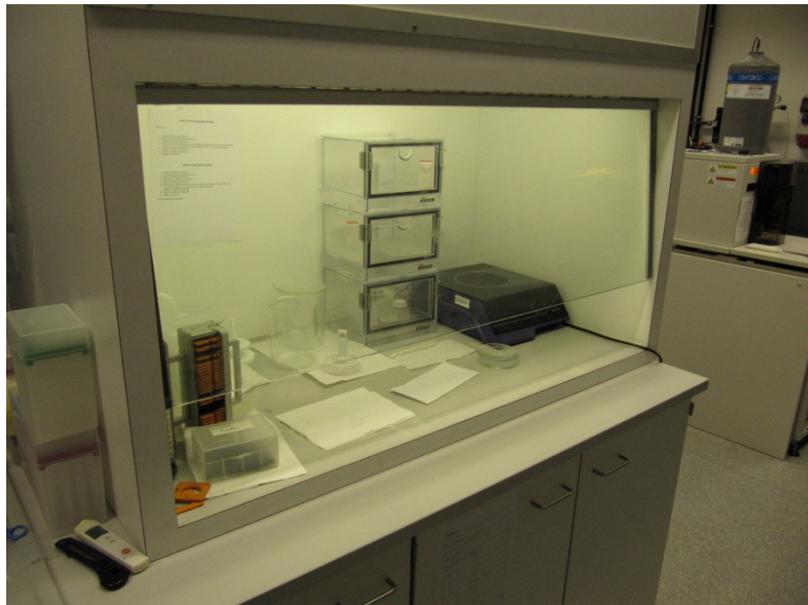


Abbildung 3.27: Cleanbench

Für die Verwendung von 30 mm-Quarzreflektoren wurde eine Probenhalterung aus Aluminium angefertigt, die auf den Rotationsmotor aufgesetzt wird (Abb. 3.30). Es ist nun möglich, den Quarzreflektor so zu positionieren, dass sein Mittelpunkt über dem des Rotationsmotors liegt, auf welchen man die Spritze justieren kann. Es ist weiters auch möglich, Punktmuster zu pipettieren, indem man den Reflektor samt Probenhalterung mit der Vakuumpumpe ansaugt und über das Programm “r-phi-Position.vi” die gewünschten Koordinaten ansteuert.

Dafür wurde das Programm, das zuvor nur zum Aufbringen von Proben auf Wafern mit verschiedenen Durchmessern bestimmt war, dahingehend geändert, dass jetzt auch 30 mm-Quarzreflektoren ausgewählt werden können. Weiters wurde eine Funktion zum halbautomatischen Ausfahren der Probe (“Sample out”-Button) programmiert, um das Wechseln der Reflektoren zu erleichtern. Abb. 3.29 zeigt die Oberfläche des Programms (“r-phi-Position.vi”). Das Programm “Height-control.vi” wurde unverändert übernommen (Abb. 3.28).

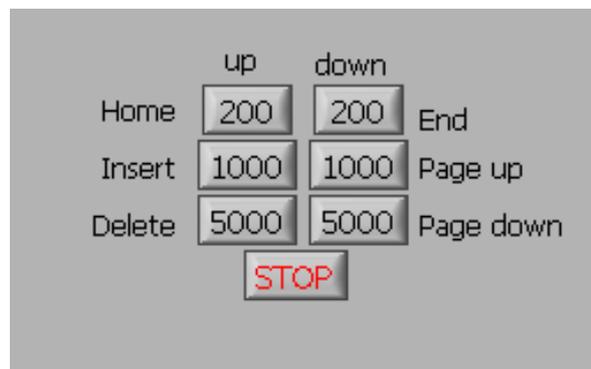
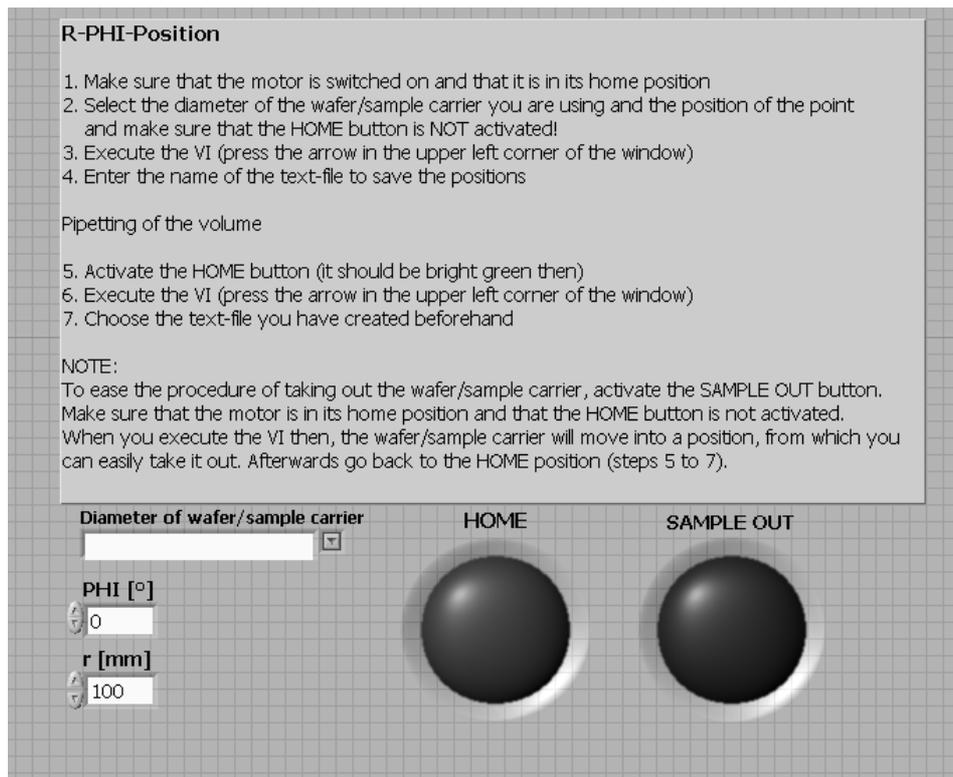


Abbildung 3.28: Oberfläche des Programms “Height-control.vi”



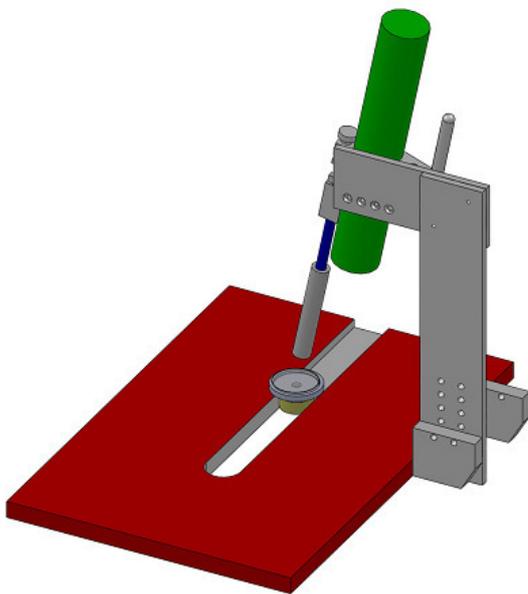
**Abbildung 3.29:** Oberfläche des Programms “r-phi-Position.vi”

Da die PTFE-Röhrchen in der Regel gekrümmt sind, was zu einem großen Aufwand bei der genauen Justierung führt, wurde ein Führungszylinder aus Teflon angefertigt, der über PTFE-Röhrchen und Spritze gestülpt wird, verschiebbar ist und mit einer M3-Schraube fixiert werden kann (Abb. 3.31).

Der Aufbau der Nanoliter-Applikationseinheit ist in Abb. 3.32 skizziert. Abb. 3.33 zeigt den aktuellen Aufbau.



**Abbildung 3.30:** Probenträgerhalterung mit eingelegtem Quarzreflektor (links) – **Abbildung 3.31:** Reflektor auf Probenträgerhalterung in "HOME-Position", das PTFE-Röhrchen wird vom Führungszylinder geführt (rechts)



**Abbildung 3.32:** Nanoliter-Applikationseinheit (Skizze, links) – **Abbildung 3.33:** aktueller Aufbau (rechts)

### 3.3.3 Aufbringen von Proben

Die Nanoliter-Applikationseinheit wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit zum Aufbringen von kleinen Probenmengen auf Quarz-Reflektoren verwendet. Dieses Prozedere soll hier etwas näher beschrieben werden.

Es muss zuerst darauf geachtet werden, dass der Micro4 Controller und die Controller der Schrittmotoren des Wafertisches mit Strom versorgt sind. Bevor die Controller der Schrittmotoren an die Stromversorgung angeschlossen werden, muss sich der Rotationsmotor in der HOME-Position befinden.

Wichtig ist, dass zu Beginn des Aufpipettierens ein frisches PTFE-Röhrchen auf die Spritze des Nanodispensers aufgesetzt wird. Dazu wird die Spritze aus ihrer Halterung genommen, der Führungszylinder nach oben geschoben, das alte PTFE-Röhrchen heruntergenommen und mit einer sauberen Pinzette ein neues aufgesetzt. Um Kontaminationen zu vermeiden, darf das PTFE-Röhrchen nicht mit der Hand angefasst werden. Ist dies erledigt, so wird die Spritze wieder in die Halterung am Microsyringe Injector eingesetzt.

Dann wird der Probenstisch so weit wie möglich abgesenkt und der Rotationsmotor mit der "Sample out"-Funktion aus der HOME-Position gefahren und die Probelösung wird aufgesaugt.

Der Rotationsmotor, auf dem sich bereits die Probenhalterung befindet, wird wieder in die HOME-Position gebracht.

Der Nanodispenser wird jetzt (durch Öffnen und Festziehen der beiden Halteschrauben) so justiert, dass die Spitze des PTFE-Röhrchens genau über dem Mittelpunkt des Rotationsmotors liegt.

Da das Volumen des ersten Tropfens nicht akkurat ist [29], wird zunächst ein alter Reflektor in die Probenhalterung eingelegt und der erste Tropfen über den Nanodispenser ausgelassen. Um den Tropfen auf den Reflektor zu bringen, fährt man mit dem Programm "Height-control.vi" den Probenstisch behutsam nach oben, so lange, bis sich der Tropfen vom PTFE-Röhrchen löst. Dann wird der Probenstisch wieder nach unten bewegt und der Probeträger über die "Sample out"-Funktion ausgeworfen.

Für das Herstellen der ersten Probe legt man nun einen sauberen Reflektor ein, fährt wieder in die HOME-Position und wiederholt das beschriebene Prozedere.

Die weiteren Proben werden auf gleiche Art hergestellt, allerdings muss auch der letzte Tropfen wieder auf einem alten Reflektor abgesaugt werden, da auch sein Volumen nicht akkurat ist [29].

### 3.4 Dekati PM10-Impaktor

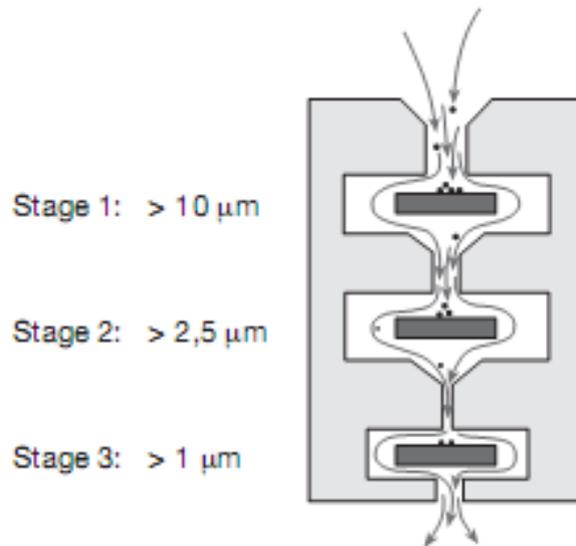
Zum Sammeln der Aerosolproben wurde ein PM10-Impaktor der finnischen Firma Dekati [30] (Abb. 3.34) verwendet.



**Abbildung 3.34:** vollständig zusammengebauter Dekati PM10-Impaktor (links) – **Abbildung 3.35:** Bestandteile der einzelnen Stufen des Dekati-PM10-Impaktors (rechts)

#### 3.4.1 Funktionsweise des Dekati PM10-Impaktors

Der Dekati-Impaktor ist ein dreistufiger Kaskadenimpaktor (Abb. 3.35). Jede Stufe besteht aus einer Düse und einer Sammelplatte. Die strömende Luft wird durch die Düse beschleunigt und vor der Sammelplatte scharf abgelenkt. Aerosolpartikel mit einem Durchmesser, der den Schwellwert für die jeweilige Impaktorstufe (cut-off diameter) überschreitet, haben eine zu große kinetische Energie, können den Stromlinien nicht mehr folgen und treffen auf die Oberfläche der Sammelplatte, auf der sie haften bleiben (Abb. 3.36) [30].



**Abbildung 3.36:** Funktionsprinzip des Dekati PM10-Impaktors [30]

Kleinere Partikel können in die nächste Impaktorstufe vordringen, wo sie weiter nach ihrer Größe separiert werden. Dies geschieht durch Düsen mit mit jeder Impaktorstufe abnehmendem Durchmesser. Der verwendete Dekati PM10-Impaktor besitzt die Stufen PM10, PM2.5 und PM1 (*cut-off diameter* 10 µm, 2,5 µm bzw. 1 µm). Die Düsen für die Impaktorstufen PM2.5 und PM1 sind in einem Punktmuster aus 14 bzw. 20 Punkten auf zwei konzentrischen Kreisen mit Radien von 1,75 bzw. 4,5 mm angeordnet.

Die 3 Impaktorstufen des verwendeten Impaktors sind für 30 mm Quarz-TXRF-Reflektoren angepasst (Abb. 3.37), sodass die Aerosolproben direkt auf den Reflektoren gesammelt werden können, ohne Umweg über chemische Methoden zur Probenaufschließung. Eine direkt auf einem silikonisierten Quarzreflektor gesammelte Aerosolprobe (Stufe PM1) ist in Abb.3.38 zu sehen.



**Abbildung 3.37:** Impaktorstufe mit Quarzreflektor – **Abbildung 3.38:** auf Reflektor gesammelte PM1-Probe

Die Partikel, die die dritte Impaktorstufe überwinden, also einen kleineren Durchmesser als 1  $\mu\text{m}$  haben, werden in einem Filter aufgefangen. Wenn das Filter rein genug ist und zuvor blank gemessen wurde, kann man mit einer anschließenden EDXRF-Messung auch Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung dieser feinsten Partikel ziehen.

### 3.4.2 Aufbau und Bedienung

Die Luft wird von einer Pumpe der Type DigitIso der Firma Zambelli [31] angesaugt (Abb. 3.39). Die Pumpe wird mit einem Durchfluss von 10 l/min betrieben, da der Impaktor auf diesen Fluss ausgelegt ist. Zwischen Pumpe und Impaktor wird ein Behälter mit Silica-Gel geschaltet. Dies geschieht dazu, der angesaugten Luft die Feuchtigkeit zu entziehen, um die Pumpe nicht zu beschädigen. Der Impaktor wird von einem Stativ gehalten. Die Luft gelangt über eine vergitterte Einsaugvorrichtung mit Schutzabdeckung in den Impaktor.



Abbildung 3.39: Zambelli DigitIso-Pumpe

Sammelzeit	in Minuten
Durchfluss	10 l/min
Grenzwert für Durchfluss	7,5 l/min
Normierungstemperatur	20°C
Startverzögerung	keine

Tabelle 3.1: Voreinstellungen für Zambelli DigitIso-Pumpe

Nach der Inbetriebnahme der Pumpe ist eines der 5 möglichen Programme auszuwählen. In unserem Fall wird Programm 3 (“dust collection in environment”) ausgewählt. Danach sind einige Parameter manuell einzugeben, die in Tabelle 3.1 dargestellt sind. Der Grenzwert für

den Durchfluss gibt jenen Fluss an, bei dessen Unterschreitung die Sammlung abgebrochen wird, die Normierungstemperatur ist nötig, um die Messung temperaturunabhängig zu machen. Nach Eingabe dieser Daten beginnt die Pumpe mit der Meldung “pump on – waiting for adjustment” zu arbeiten und die Sammlung beginnt, wenn die Pumpe den eingestellten Durchfluss erreicht hat.

Am Ende des Samplings sind auf dem Display einige Informationen über die erfolgte Messung abzulesen, die gegebenenfalls auch ausgedruckt oder auf einem PC gespeichert werden können:

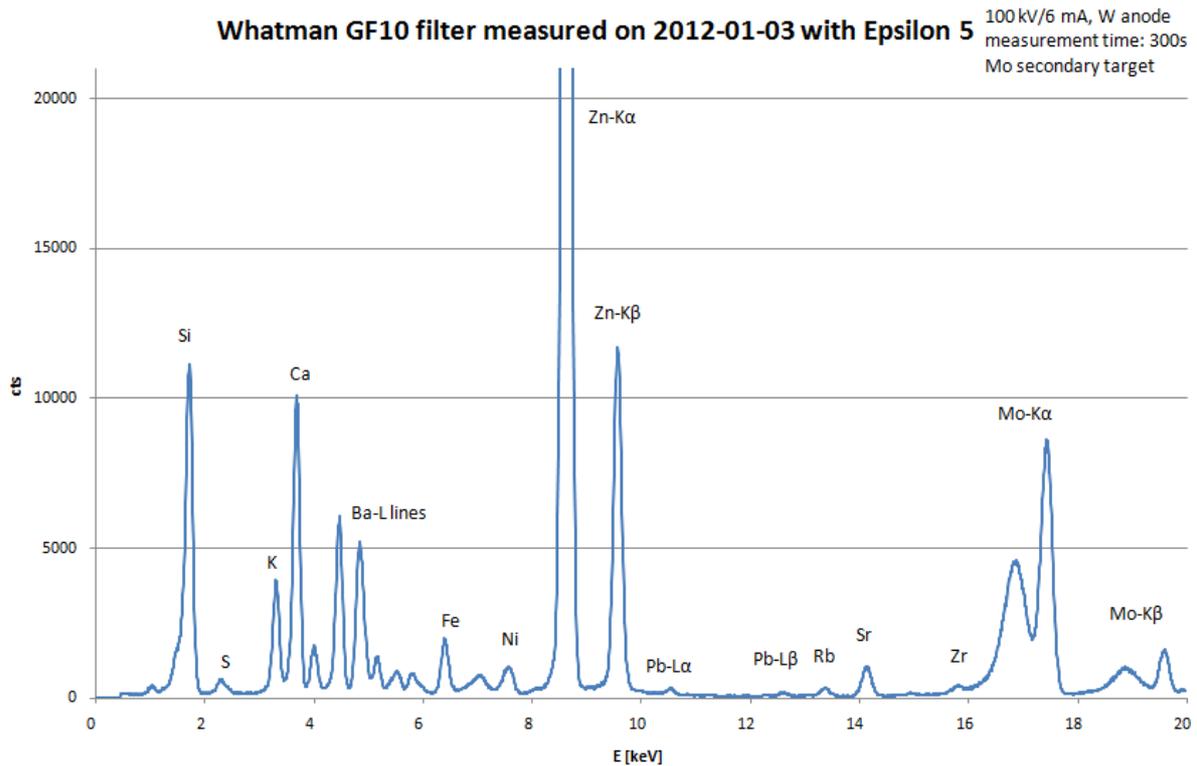
- die tatsächliche Messzeit (in min),
- der tatsächliche Durchfluss (in l/min),
- das tatsächliche Durchflussvolumen (in l),
- das auf die Normierungstemperatur normierte Durchflussvolumen (in l) und
- die durchschnittliche Lufttemperatur während der Messzeit an der Position des Durchflusszählers (in °C).

Weiters wurde vor und nach jedem Sampling der Stand des Durchflussvolumenzählers (Abb. 3.40) abgelesen und notiert.

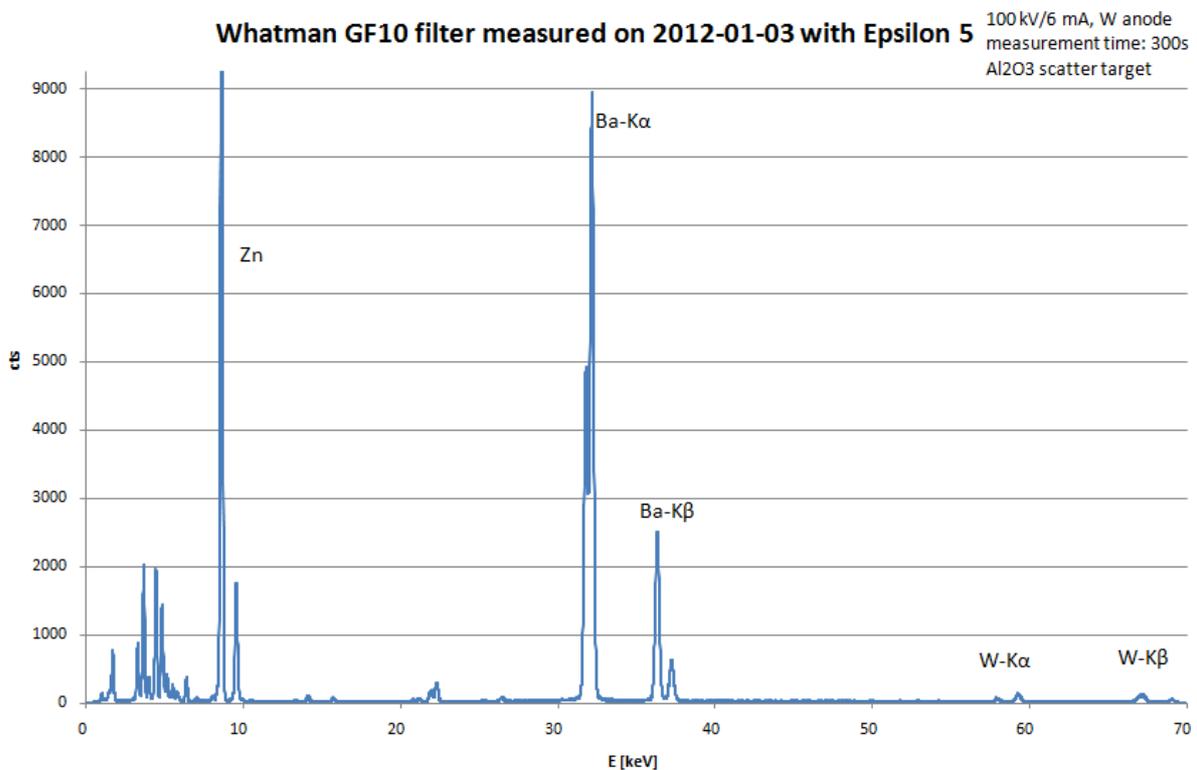


**Abbildung 3.40:** Durchflussvolumenzähler der Pumpe

Der Impaktor wird vor und nach jeder Verwendung mit 2-Propanol und Druckluft gereinigt, um Kontaminationen zu minimieren. Als Filter nach der letzten Stufe wurde ein Whatman GF10-Glasfaser-Filter [32] (Durchmesser 47 mm) verwendet. Das Filter wurde vor jeder Messung getauscht. Ein Blankspektrum eines dieser Filter wurde mit dem EDXRF-Spektrometer Epsilon 5 der Firma PANalytical [33] angefertigt. Hierbei sind, vor allem aufgrund der nicht sterilen Lagerung, Verunreinigungen, vor allem durch Zn, Ba und Ca, zu sehen (Abb. 3.41 und 3.42). Deshalb ist eine Verwendung dieses Filters als mögliche vierte Impaktorstufe nicht sinnvoll.



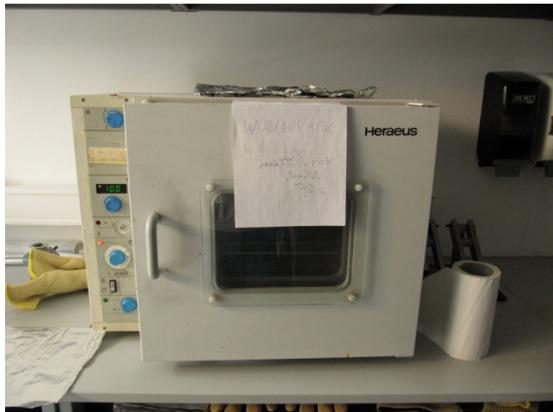
**Abbildung 3.41:** EDXRF-Spektrum des Filters (Mo-Sekundärtarget)



**Abbildung 3.42:** EDXRF-Spektrum des Filters (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Streutarget)

Das Silica-Gel muss vor jedem Sampling ausgeheizt werden. Dazu wird es für einige Stunden bei 100°C in den Wärmeschrank (Abb. 3.43) gegeben

Das Silica-Gel hat im trockenen Zustand (nach Ausheizen) eine leuchtend blaue Farbe (Abb. 3.44), die sich mit zunehmender Feuchtigkeit über Violett bis hin zu rosa und schließlich völlig farblos ändert. Hat das Silica-Gel sehr viel Feuchtigkeit aufgenommen, zum Beispiel, wenn der Impaktor für längere Zeit nicht im Betrieb war, so empfiehlt es sich, das Silica-Gel über Nacht (bis zu 24h) im Wärmeschrank zu belassen.



**Abbildung 3.43:** Wärmeschrank (links) – **Abbildung 3.44:** Silica-Gel nach Ausheizen (rechts)

### 3.4.3 Bounce-Off

Wenn ein Aerosolpartikel auf die Oberfläche des Probenträgers trifft, so muss es nicht notwendigerweise auf dieser haften bleiben, sondern kann durch unterschiedliche Prozesse wieder in den Luftstrom zurückgelangen, wodurch die Sammeleffizienz sinkt. Dies wird in der Fachliteratur als “bounce-off” bezeichnet. [34]

Die wesentlichen Prozesse, die zum “bounce-off” beitragen, sind folgende: [34]

Das Partikel kann

- von der Oberfläche abprallen und so wieder in den Luftstrom zurückgelangen,
- beim Aufprall in kleinere Fragmente zerbrechen oder
- ein vorher bereits an der Oberfläche adsorbiertes Partikel zurück in den Luftstrom stoßen.

Trifft ein Aerosolpartikel auf die Oberfläche des Probenträgers, so wird seine kinetische Energie in elastische und plastische Deformationsenergie umgewandelt. Um die Effekte, die zum “bounce-off” führen, zu minimieren, muss die Oberfläche des Probenträgers mit einer weichen, energieabsorbierenden Substanz beschichtet werden. Dazu eignen sich besonders Öle oder Fette. [34]

Wie Injuk und van Grieken für einen 5-stufigen Berner-Impaktor gezeigt haben [34], bleiben nur etwa 50% der betreffenden Partikel in der entsprechenden Impaktorstufe haften. Die Analyse der Partikelradien in den verschiedenen Impaktorstufen zeigt eine große Streuung.

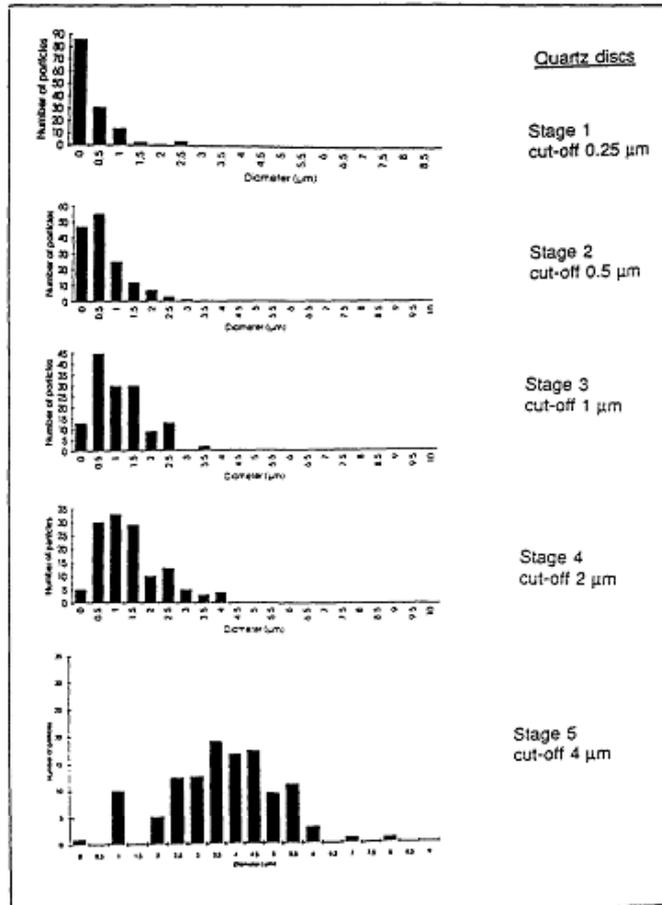


Abbildung 3.45: tatsächlich gemessene Größenverteilungen der Aerosolpartikel auf den einzelnen Impaktorstufen [34]

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Low Power-TXRF

Als Referenz- und Kontrollprobe für die Low Power-TXRF-Anlage wurde eine 7 ng Rb-Probe verwendet. Diese wurde im Laufe der Diplomarbeit zweimal neu hergestellt. In diesen Fällen wurden 700 nl einer 10 ppm Rb-Lösung (gewonnen aus einer 1000 ppm-MERCK-certipur®-Standardlösung [35]) mit der Nanoliter-Applikationseinheit auf nicht silikonisierte Probenträger aufgebracht, da sich an silikonisierten Oberflächen der Tropfen nie zur Gänze ablösen konnte. Die Zählraten der 7 ng Rb-Proben bewegten sich im Bereich von 80 bis 100 cps und die Nachweisgrenzen liegen typischerweise zwischen 10 und 15 pg mit Bestwerten von 7 pg.

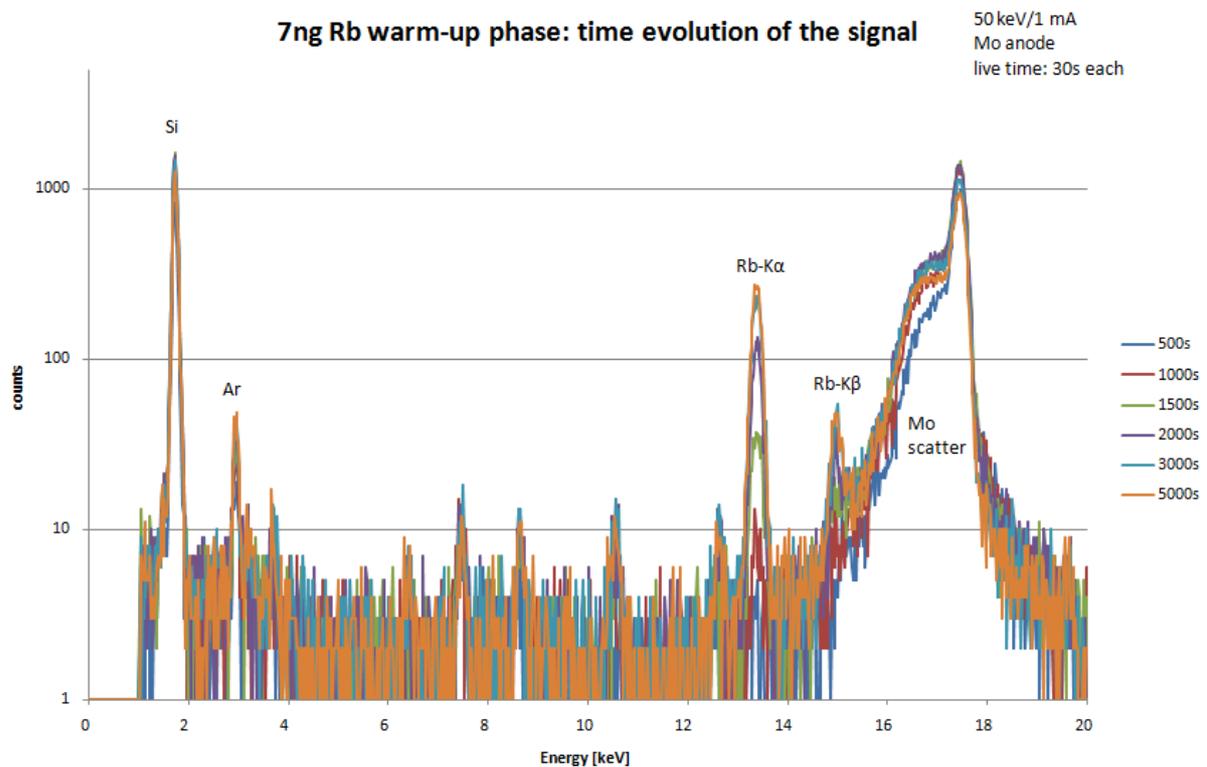
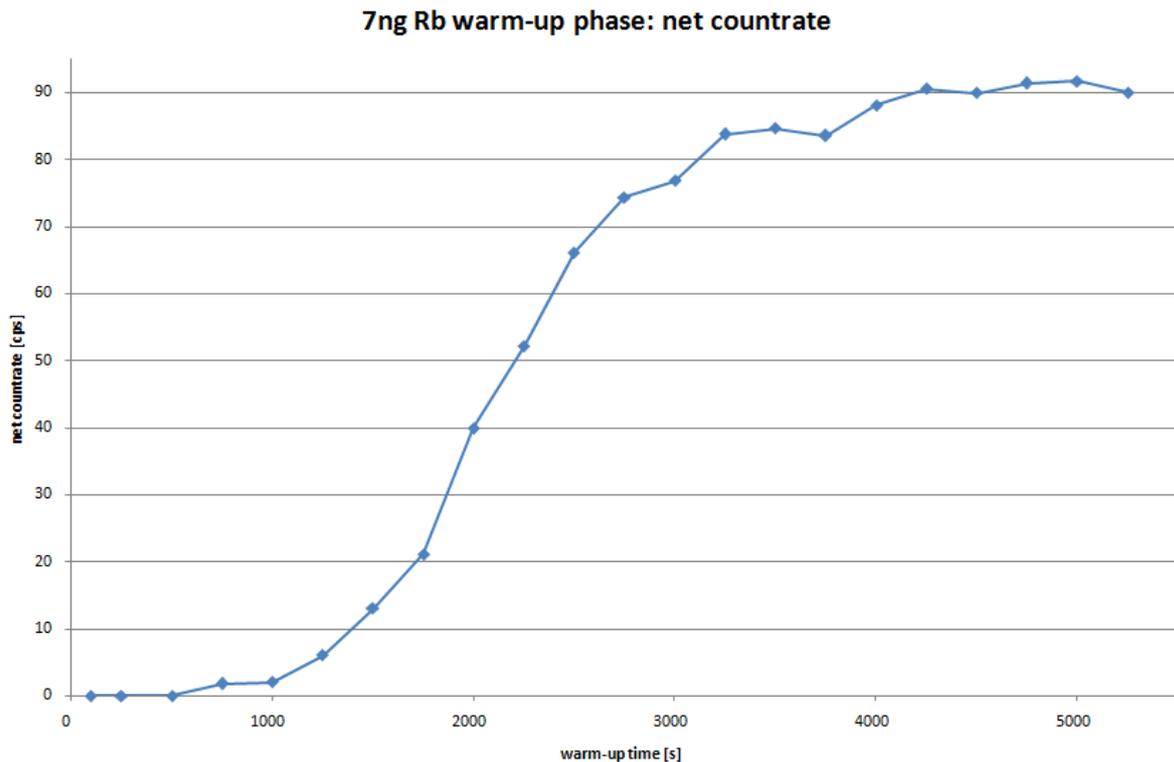


Abbildung 4.1: Veränderung der Zählrate von 7 ng Rb in der Aufwärmphase der Low Power TXRF-Anlage

#### 4.1.1 Aufwärmphase

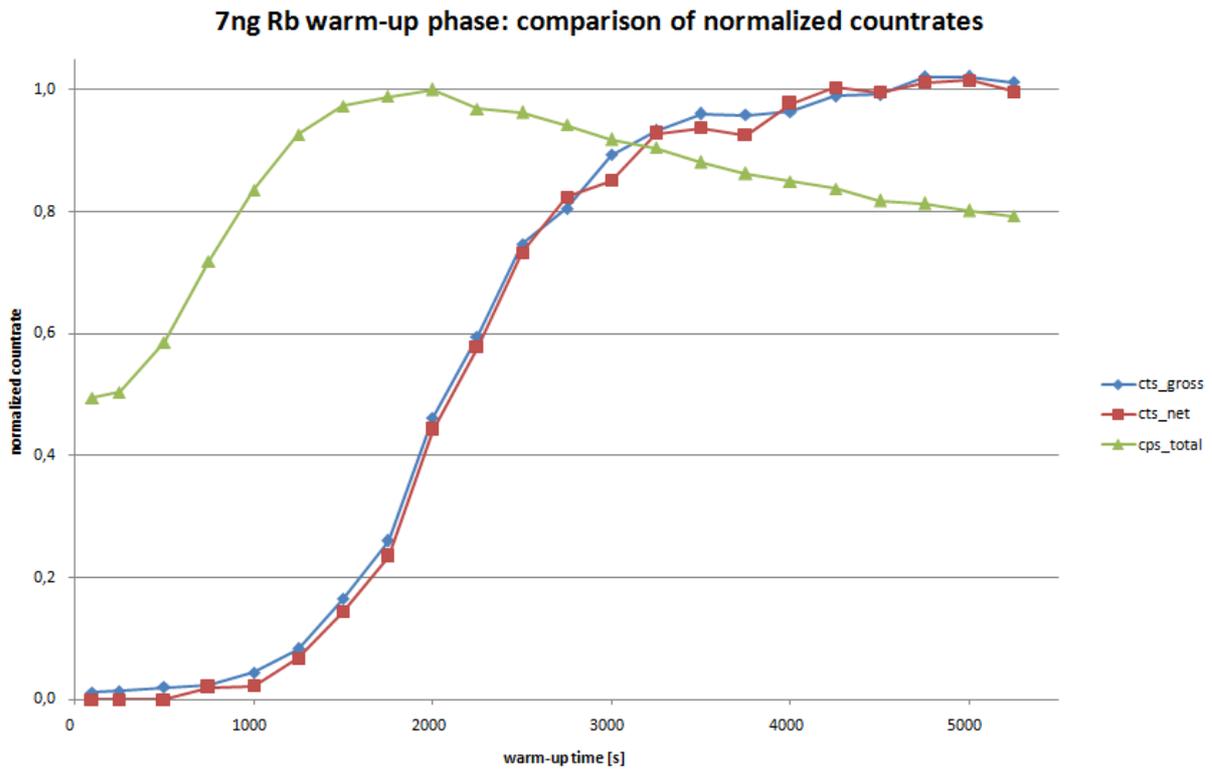
Eine TXRF-Anlage kann ein optimales Fluoreszenzsignal erst nach einer gewissen Aufwärmzeit erzeugen. Dies liegt daran, dass sich infolge thermischer Ausdehnung der Anode die Position des Brennflecks und somit der Strahlengang im Spektrometer ändern. Hat sich die Anlage thermisch stabilisiert, so kann man sie auf die optimale Zählrate hin justieren.

Für eine Untersuchung der Aufwärmphase der Low Power-TXRF-Anlage wurde die 7ng Rb-Probe nach dem Einschalten in regelmäßigen Abständen von 250 Sekunden jeweils für 30 Sekunden gemessen (Abb 4.1). Die Ergebnisse zeigen, dass nach etwa 3000 Sekunden nach dem Einschalten eine Zählrate von ca. 80-85 cps für die 7 ng Rb-Probe erreicht wurde. Ab diesem Zeitpunkt stabilisierte sich die Zählrate, stieg aber im Laufe des Tages noch etwas an (Abb. 4.2)

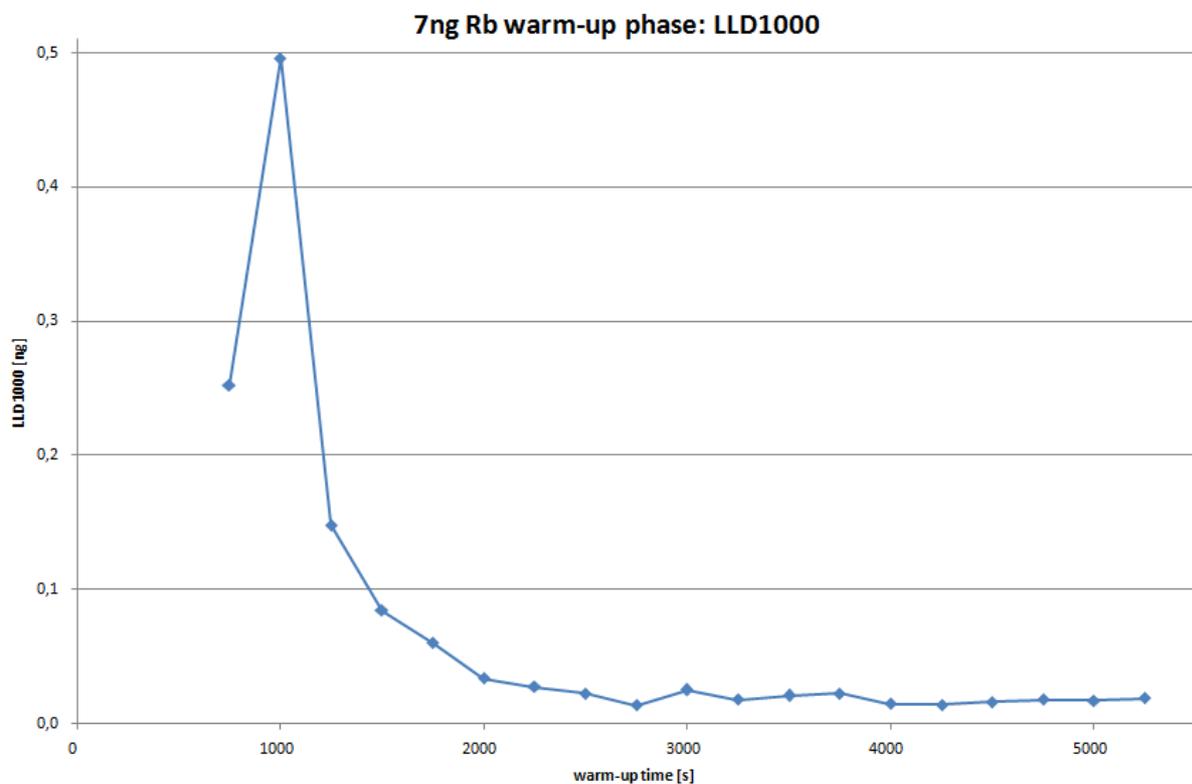


**Abbildung 4.2:** Entwicklung der Zählrate von 7 ng Rb in der Aufwärmphase des Low Power TXRF-Spektrometers

Nach etwa 4000 bis 5000 Sekunden waren ca. 90 cps erreicht, am Ende des Messtages sogar ca. 95 cps. Ein interessanter Effekt ist, dass die Gesamtzählrate nach Erreichen eines Maximums nach ca. 2000 Sekunden wieder abnimmt (Abb. 4.3), was bedeutet, dass sich der Hintergrund des Spektrums im Laufe der Zeit verringert, was zu einem besseren Signal/Background-Verhältnis und daher auch zu geringfügig besseren Nachweisgrenzen (LLD1000, siehe 4.1.3) (Abb. 4.3) führt.



**Abbildung 4.3:** Vergleich der normierten Brutto- (blau) und Nettozählraten (rot) von 7 ng Rb in der Aufwärmphase des Low Power TXRF-Spektrometers sowie der Gesamtzählrate (grün). (7 ng Rb: Mittelwert der letzten 5 Messungen = 1; Gesamtzählrate: Maximum = 1)



**Abbildung 4.4:** Zeitliche Veränderung der Nachweisgrenze in der Aufwärmphase der Low Power TXRF-Anlage

## 4.1.2 Quantifikation

Zur Überprüfung der Genauigkeit der Quantifikation auf der Low Power-TXRF-Anlage wurde, wie bereits in der vorangegangenen Projektarbeit [36], eine Serie von aus einer 100 ppm Multielement-Mutterlösung der Firma Spectrascan [37] hergestellten Lösungen verschiedener Konzentrationen verwendet [10]. Die Konzentrationen betragen 0,1 ppm, 1 ppm, 20 ppm und 100 ppm. Des Weiteren wurden zwei 50 ppm-Lösungen mit 10 ppm Ga als internem Standard verwendet. Die erste wurde aus derselben Multielement-Mutterlösung wie oben hergestellt, die zweite aus einer 100 ppm Spectrascan-Lösung, die verschiedene Alkali- und Erdalkalimetalle beinhaltet.

Es wurden je 2 µl einer Lösung auf saubere Quarz-Reflektoren aufpipettiert und anschließend je 1000 Sekunden auf der Low Power-Anlage gemessen. Die Auswertung erfolgte mit AXIL, wobei als interner Standard Cu definiert wurde. Das hierbei erstellte Kalibrierfile enthielt nur die K-Linien-Elemente, weswegen für Pb und Cd keine Konzentrationswerte ermittelt wurden. Aus den beiden 50 ppm-Lösungen wurde das Kalibrierfile „ALKMET.CAL“ für die Auswertung beliebiger Proben mit internem Standard Ga erstellt (K- und L-Linien).

Die Ergebnisse der Auswertung erwiesen sich als brauchbar, jedoch waren die Ergebnisse für Fe und Ni für die 0,1 ppm-Lösung deutlich zu hoch. Zur Kontrolle wurden die Proben noch einmal mit dem Spektrometer Atomika 8030C gemessen. Die Auswertung erfolgte hier über den internen Standard Ni. Auffällig sind hier die schlechten Ergebnisse für Cr und Mn bei der 0,1 ppm-Lösung. Die auf den ersten Blick erstaunliche Genauigkeit der AXIL-Auswertung bei den L-Linien-Elementen der 50ppm-Lösungen liegt daran, dass eben diese zur Erstellung des Kalibrierfiles verwendet wurden und ein Fit durch nur 4 Punkte offenbar problemlos möglich war.

Die Ergebnisse der Messungen der Multielementstandards sind in Tabelle 4.1 bis 4.3 dargestellt. Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen die Spektren der beiden 50 ppm-Lösungen.

Für die Messfehler, die sich aus dem statistischen Fehler des Spektrometers bei der Messung und dem Fehler beim Aufbringen der Probe zusammensetzen, wurden jeweils 10 % angenommen.

[ppm] Element	0,1 ppm [200 pg]		1 ppm [2 ng]	
	LP	8030C	LP	8030C
V	0,101 ± 0,010	0,107 ± 0,011	0,98 ± 0,10	0,90 ± 0,09
Cr	0,102 ± 0,010	0,065 ± 0,007	0,88 ± 0,09	0,87 ± 0,09
Mn	0,113 ± 0,011	0,063 ± 0,006	0,96 ± 0,10	0,97 ± 0,10
Fe	0,152 ± 0,015	0,116 ± 0,012	0,91 ± 0,09	0,91 ± 0,09
Co	0,092 ± 0,009	0,102 ± 0,010	0,97 ± 0,10	0,96 ± 0,10
Ni	0,240 ± 0,024	0,100 (int. Std.)	1,11 ± 0,11	1,00 (int. Std.)
Cu	0,100 (int. Std.)	0,098 ± 0,010	1,00 (int. Std.)	0,92 ± 0,09
Zn	0,113 ± 0,011	0,102 ± 0,010	0,99 ± 0,10	0,93 ± 0,09
Cd-L	-	0,098 ± 0,010	-	0,87 ± 0,09
Pb-L	-	det. lim.	-	det. lim.

**Tabelle 4.1a:** Quantifikation verschiedener Multielementstandards mit Low Power TXRF und Atomika 8030C

[ppm] Element	20 ppm [40 ng]		100 ppm [200 ng]	
	LP	8030C	LP	8030C
V	20,0 ± 2,0	19,4 ± 1,9	109 ± 11	102 ± 10
Cr	20,6 ± 2,1	21,4 ± 2,1	99 ± 10	104 ± 10
Mn	19,4 ± 1,9	19,8 ± 2,0	94 ± 9	100 ± 10
Fe	20,1 ± 2,0	19,9 ± 2,0	99 ± 10	100 ± 10
Co	19,7 ± 2,0	19,4 ± 1,9	98 ± 10	97 ± 10
Ni	20,9 ± 2,1	20,0 (int. Std.)	103 ± 10	100 (int. Std.)
Cu	20,0 (int. Std.)	19,3 ± 1,9	100 (int. Std.)	98 ± 10
Zn	19,3 ± 1,9	18,7 ± 1,9	95 ± 10	94 ± 9
Cd-L	-	17,0 ± 1,7	-	74 ± 7
Pb-L	-	19,3 ± 1,9	-	112 ± 11

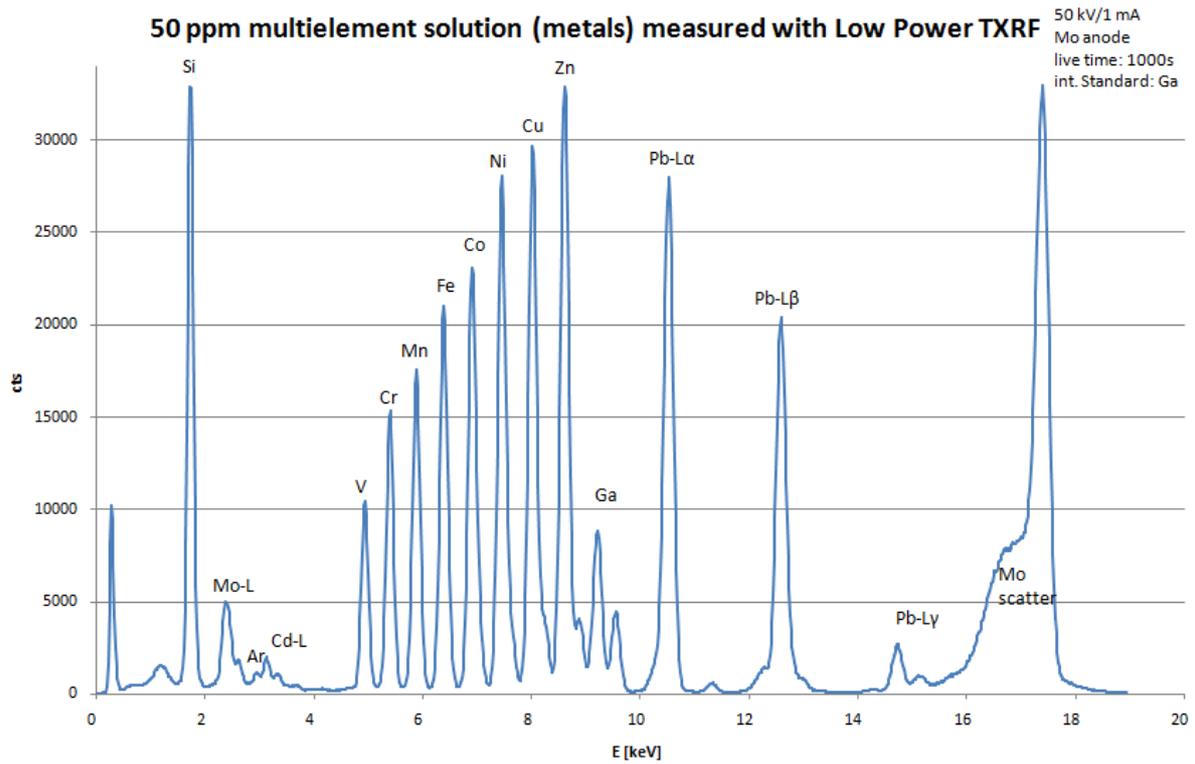
**Tabelle 4.1b:** Quantifikation verschiedener Multielementstandards mit Low Power TXRF und Atomika 8030C

[ppm] Element	50 ppm [100 ng]	
	LP	8030C
V	50,6 ± 5,1	52,4 ± 5,2
Cr	52,9 ± 5,3	56,4 ± 5,6
Mn	48,5 ± 4,9	48,7 ± 4,9
Fe	50,2 ± 5,0	52,4 ± 5,2
Co	48,6 ± 4,9	49,3 ± 4,9
Ni	51,6 ± 5,2	50,6 ± 5,1
Cu	49,2 ± 4,9	47,2 ± 4,7
Zn	49,3 ± 4,9	45,9 ± 4,6
Ga	10,0 (int. Std.)	10,0 (int. Std.)
Cd-L	50,0 ± 5,0	44,7 ± 4,5
Pb-L	50,0 ± 5,0	56,4 ± 5,6

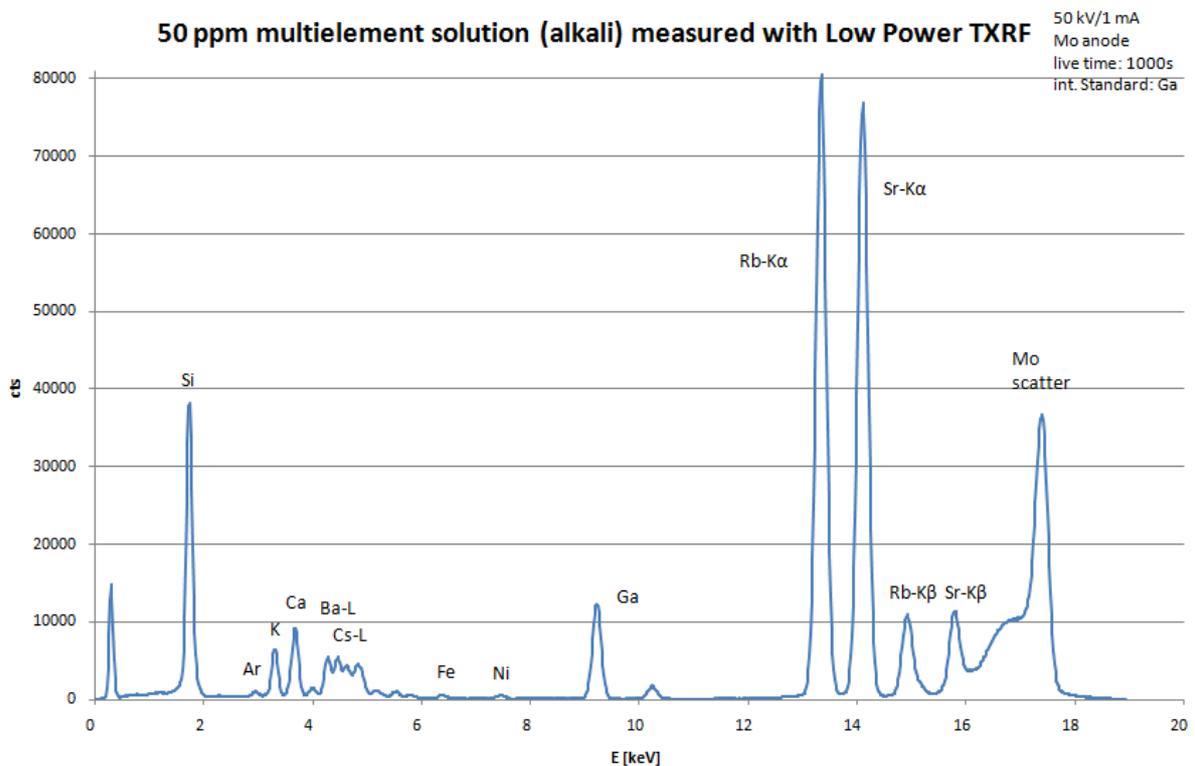
**Tabelle 4.2:** Quantifikation der 50 ppm-Multimetallprobe mit Low Power TXRF und Atomika 8030C

[ppm] Element	50 ppm [100 ng]	
	LP	8030C
K	41,5 ± 4,2	51,9 ± 5,2
Ca	57,6 ± 5,8	55,3 ± 5,5
Rb	51,4 ± 5,1	46,4 ± 4,6
Sr	48,9 ± 4,9	41,7 ± 4,2
Ga	10,0 (int. Std.)	10,0 (int. Std.)
Cs-L	50,0 ± 5,0	53,3 ± 5,3
Ba-L	50,0 ± 5,0	49,6 ± 5,0

**Tabelle 4.3:** Quantifikation der 50 ppm-Alkalimetallprobe mit Low Power TXRF und Atomika 8030C



**Abbildung 4.5:** 50 ppm-Multimetallprobe mit internem Standard Ga



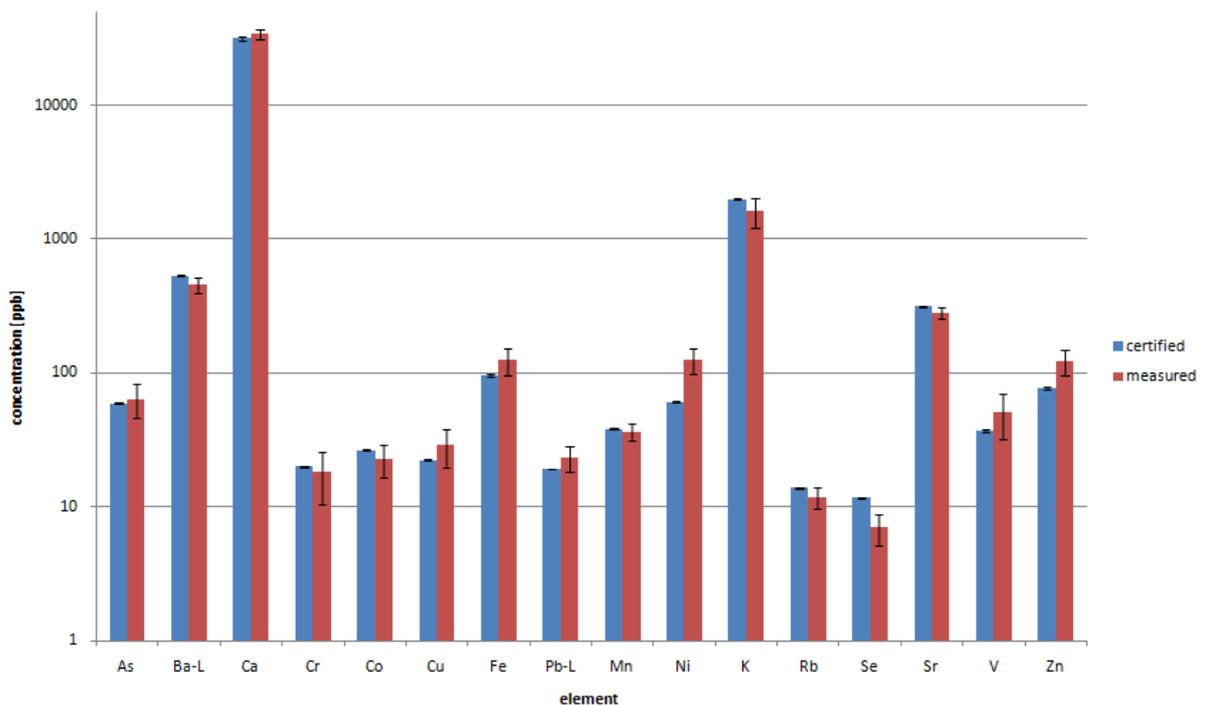
**Abbildung 4.6:** 50 ppm-Alkalimetallprobe mit internem Standard Ga

Die Genauigkeit der Low Power-TXRF-Anlage in der Quantifikation von Proben mit sehr niedrigen Elementkonzentrationen im ppb-Bereich (NIST 1643e) wurde bereits von Christian Felling [10] sowie in der Projektarbeit des Autors [36] eingehend überprüft. Mittelwerte und Standardabweichungen der insgesamt 5 Messungen sind in Tabelle 4.4 und Abbildung 4.7 dargestellt und mit den zertifizierten Werten [38] (siehe Anhang) verglichen. Für detailliertere Informationen siehe dazu in den angegebenen Arbeiten.

Element	Zertifikat [ppb]	gemessen [ppb]
As	58,98 ± 0,70	64 ± 18
Ba-L	531,0 ± 5,6	455 ± 65
Ca	31 500 ± 1 100	34 113 ± 2 768
Cr	19,90 ± 0,23	18 ± 8
Co	26,40 ± 0,32	23 ± 6
Cu	22,20 ± 0,31	29 ± 9
Fe	95,7 ± 1,4	124 ± 27
Pb-L	19,15 ± 0,20	23 ± 5
Mn	38,02 ± 0,44	36 ± 5
Ni	60,89 ± 0,67	124 ± 27
K	1 984 ± 29	1 618 ± 396
Rb	13,80 ± 0,17	12 ± 2
Se	11,68 ± 0,13	7 ± 2
Sr	315,2 ± 3,5	281 ± 29
V	36,93 ± 0,57	51 ± 19
Zn	76,5 ± 2,1	121 ± 26

**Tabelle 4.4:** Quantifikation von NIST 1643e mit Low Power TXRF [10], [36] (aufgebrachte Probenmenge: jeweils 20 µl)

**Quantification of trace elements with Low Power TXRF: NIST1643e**



**Abbildung 4.7:** Quantifikation von NIST 1643e

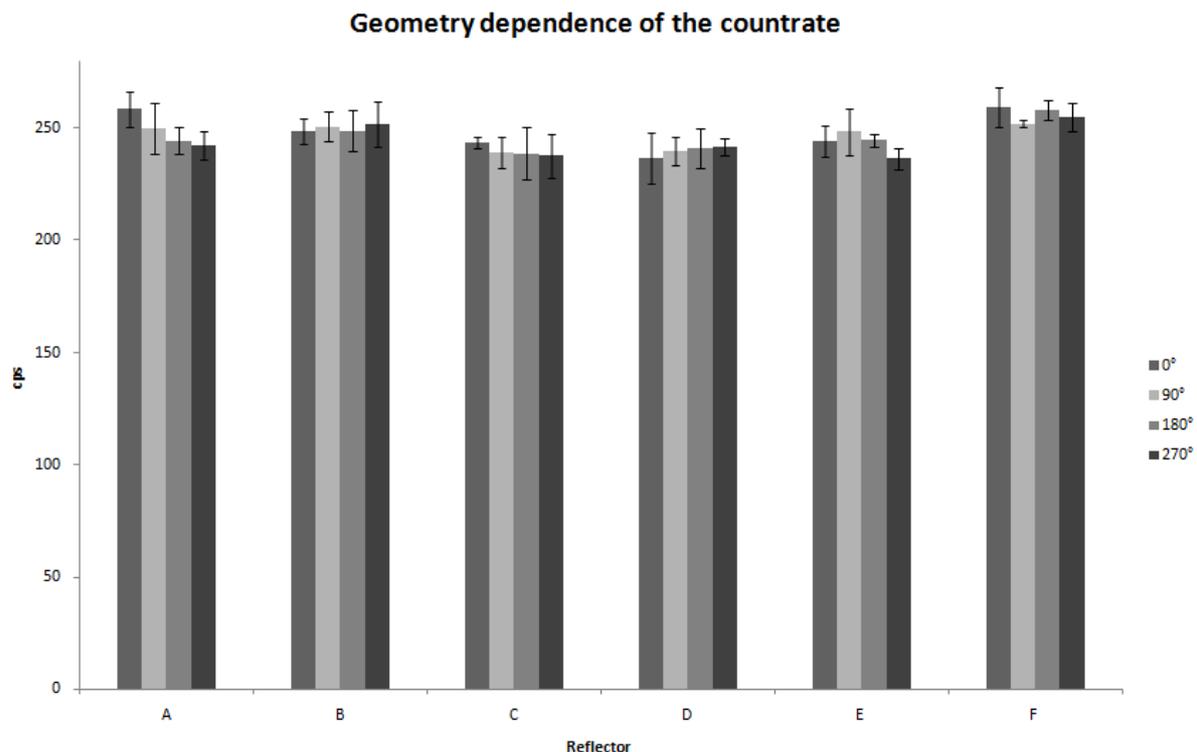
## 4.2 Aerosolmessungen

### 4.2.1 Vorbereitung

#### *Nanoliter-Applikationseinheit*

Für die Quantifizierung von Aerosolproben spielt die Nanoliter-Applikationseinheit in dieser Diplomarbeit eine zentrale Rolle. Um ihre Eignung für diese Aufgabe festzustellen, wurden im Vorfeld einige Experimente zur Reproduzierbarkeit und Quantifikation von mit der Nanoliter-Applikationseinheit hergestellten Proben durchgeführt. Alle Messungen erfolgten auf dem Spektrometer Atomika 8030C mit 50 kV und 47 mA.

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Probenaufbringung wurden auf 6 silikonisierte Reflektoren (mit A bis F bezeichnet) je 5 ng Y (500 nl eines aus einer 1000 ppm MERCK-Standardlösung hergestellten 10 ppm-Lösung) aufgebracht. Um dabei auch die Unabhängigkeit der Zählrate in Bezug auf eine Drehung des Reflektors zu zeigen, wurde eine Geometrieabhängigkeitsmessung durchgeführt. Dabei wurden die Reflektoren nacheinander in vier verschiedenen Positionen gemessen: zuerst in der Ausgangsposition ( $0^\circ$ : Nummerierung des Reflektors „außen“), danach um jeweils  $90^\circ$  gedreht, d. h. in den Positionen  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$ . In jeder Position wurden 3 Messungen mit je 30 s Messzeit durchgeführt, um die durch das Spektrometer selbst bedingten statistischen Schwankungen zu bestimmen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 und Tabelle 4.5 dargestellt. Man sieht, dass die Standardabweichung aller Messungen zusammen nur etwas über 3% beträgt und sich damit im Bereich der Statistik des Spektrometers bewegt. Daraus lässt sich schließen, dass das aufgebrachte Probenvolumen offenbar konstant ist. Ebenfalls ist die Zählrate offenbar unabhängig von der Drehung des Reflektors, was auf eine symmetrische Probenform schließen lässt. Dass das applizierte Probenvolumen nicht nur konstant ist, sondern auch quantitativ sehr gut mit dem Sollwert übereinstimmt, wurde von Dr. Christine Horntrich in ihrer Dissertation [39] gezeigt.



**Abbildung 4.8:** Geometrieabhängigkeit der Zählrate für 5 ng Y

Reflektor	alt/neu	Winkel [°]	I	II	III	MW	STABW	%	MW	STABW	%	MW	STABW	%									
A	neu	0	249,73	264,50	261,13	258,46	7,74	2,99	248,91	9,48	3,81	246,40	9,35	3,79									
		90	254,07	259,03	237,43	250,18	11,31	4,52															
		180	248,43	237,40	247,70	244,51	6,17	2,52															
		270	247,13	235,47	244,93	242,51	6,20	2,56															
B	alt	0	253,13	242,60	250,53	248,76	5,49	2,21	250,08	6,97	2,79				246,40	9,35	3,79						
		90	243,27	255,00	254,03	250,77	6,51	2,60															
		180	252,13	238,40	255,93	248,82	9,22	3,71															
		270	260,90	241,27	253,70	251,96	9,93	3,94															
C	neu	0	241,53	246,23	243,13	243,63	2,39	0,98	239,89	7,61	3,17							246,40	9,35	3,79			
		90	233,33	247,07	237,97	239,46	6,99	2,92															
		180	225,13	245,53	245,50	238,72	11,77	4,93															
		270	244,97	226,63	241,67	237,76	9,77	4,11															
D	alt	0	244,83	241,90	223,73	236,82	11,43	4,83	239,88	7,18	2,99										246,40	9,35	3,79
		90	234,20	238,67	246,40	239,76	6,17	2,57															
		180	250,73	239,67	233,17	241,19	8,88	3,68															
		270	237,57	243,13	244,60	241,77	3,71	1,53															
E	alt	0	247,63	248,90	236,53	244,36	6,80	2,78	243,48	7,42	3,05	246,40	9,35	3,79									
		90	240,53	260,37	244,60	248,50	10,48	4,22															
		180	242,77	243,27	247,77	244,60	2,75	1,13															
		270	239,43	239,17	230,77	236,46	4,93	2,08															
F	neu	0	262,60	266,17	249,20	259,32	8,95	3,45	256,13	5,86	2,29				246,40	9,35	3,79						
		90	253,60	250,83	251,90	252,11	1,40	0,55															
		180	253,83	262,47	258,17	258,16	4,32	1,67															
		270	254,03	249,10	261,70	254,94	6,35	2,49															

**Tabelle 4.5:** Aufstellung aller Messdaten für die Messung der Geometrieabhängigkeit der Zählraten verschiedener 5 ng Y-Proben

### Wahl der Beschichtung – Erste Testmessungen mit dem Dekati PM10-Impaktor

Um das bounce-off zu minimieren, müssen die Oberflächen der für das Sampling in Frage kommenden Quarz-Reflektoren beschichtet werden. Als Beschichtungen zur Wahl standen ein Silikonöl der Firma SERVA [17] und eine handelsübliche Vaseline. Es wurden einige Testsamplings mit dem Dekati PM10-Impaktor durchgeführt und die dabei erhaltenen Spektren verglichen. Eine Quantifikation war dabei noch nicht möglich, da noch kein Standard aufgebracht worden war. Die Messung der dabei erhaltenen Proben erfolgte ausnahmslos mit dem Spektrometer Atomika 8030C, da die Low Power TXRF-Anlage zu dieser Zeit nicht benutzt werden konnte. Das Silikonöl wurde mit einer Pipette auf die Reflektoren aufgebracht, wo es einen dünnen Film auf der Oberfläche bildete. Die Vaseline wurde mit einer Pipettenspitze auf den Reflektor gestrichen und mit einem Reinigungstuch auf der Oberfläche verteilt.

Das SERVA-Silikonöl setzte sich aus folgenden Gründen gegen Vaseline als geeignetes Beschichtungsmittel durch:

- Vaseline streut sehr stark und führt daher zu einem viel höheren Hintergrund und damit auch zu schlechteren Nachweisgrenzen
- Es ist schwierig, eine homogene Oberfläche herzustellen: Matrixeffekte könnten das Messergebnis verfälschen.
- Die Vaseline darf sich nur in der Mitte des Reflektors befinden, da er sonst in der Messposition des Spektrometers kleben bleibt und so Schäden verursachen könnte. Dadurch wird ein homogenes Aufbringen weiter erschwert.
- Der Y-Standard löst sich beim Aufbringen auf Vaseline nicht ab, wodurch eine Quantifizierung mit Y als internem Standard unmöglich wird.
- Vaseline-Blankspektren sind mit S kontaminiert

Abb. 4.9 zeigt zum Vergleich die Spektren von PM1-Proben auf einem Reflektor mit Silikonöl und einem mit Vaseline beschichteten.

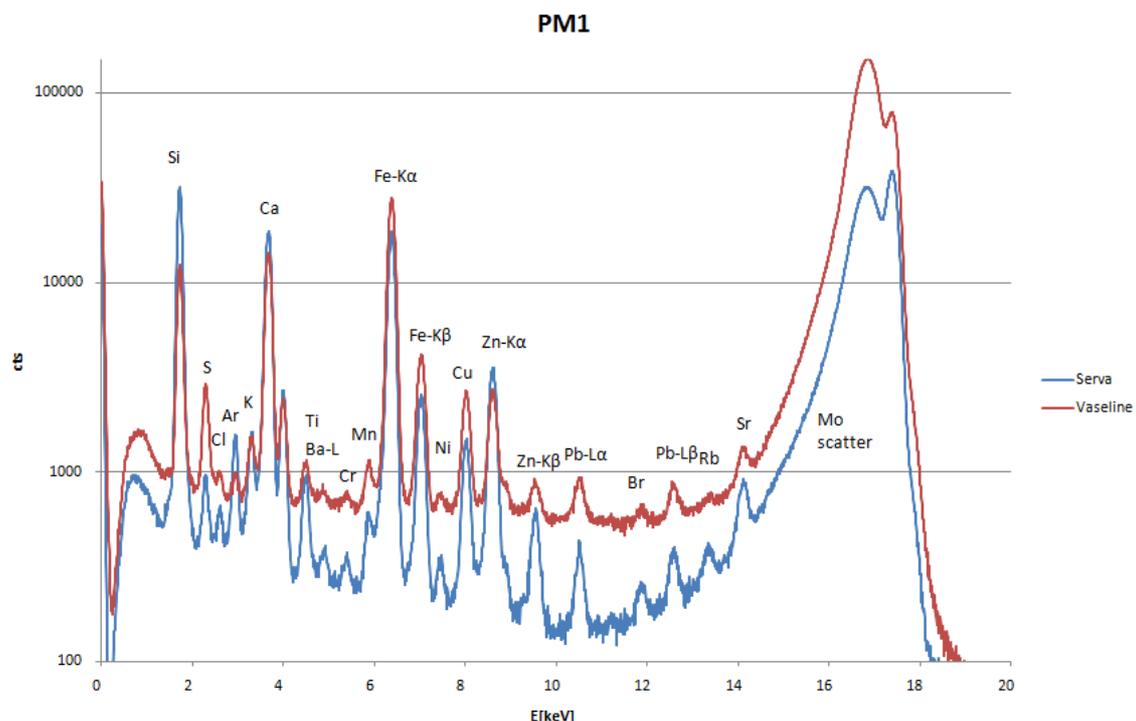


Abbildung 4.9: Vergleich Silikonöl-Vaseline für PM1-Aerosolproben

### *Multielementlösungen mit Y*

Da Y als Standard für die Aerosolmessungen verwendet werden sollte, wurden analog zu den 50 ppm Metall- und Alkali-Lösungen mit internem Standard Ga zwei vergleichbare Lösungen mit internem Standard Y hergestellt. Zur Überprüfung der Quantifizierung wurden mit der Nanoliter-Applikationseinheit jeweils 500 nl auf Quarzreflektoren aufgebracht und für jede Lösung zwei Proben hergestellt. Diese wurden sowohl auf der Low Power-Anlage als auch mit der Atomika 8030C analysiert.

Die Quantifikation der Low Power-Spektren erfolgte wieder mit AXIL, wobei das neue „ALKMET.CAL“-File für die Quantifizierung der Aerosolproben weiterverwendet wurde. Die Ergebnisse der Quantifikation sind im Allgemeinen zufriedenstellend (Tabelle 4.6 bis 4.8), jedoch stellt der Überlapp der Y-K $\alpha$ - und Rb-K $\beta$ -Linien ein Problem dar, das das Spektrometer Atomika 8030C nur unzureichend bewältigt und um etwa 20% zu niedrige Werte (Tabelle 4.9) liefert.

Abbildung 4.10 und 4.11 zeigen die auf der Low Power TXRF-Anlage gemessenen Spektren der beiden Lösungen.

Als Fehler wurde hier lediglich die Standardabweichung der beiden Messungen angegeben.

Element	Messung 1	Messung 2	MW	STABW
V	53,439	56,266	54,853	1,999
Cr	53,439	54,799	54,119	0,962
Mn	49,750	51,069	50,410	0,933
Fe	48,562	49,843	49,203	0,906
Co	46,428	47,950	47,189	1,076
Ni	48,513	49,745	49,129	0,871
Cu	45,973	47,097	46,535	0,795
Zn	53,151	54,228	53,690	0,762
Cd-L	47,370	52,639	50,005	3,726
Pb-L	49,616	50,396	50,006	0,552
Y	int. Standard		10,000	

**Tabelle 4.6:** Quantifizierung der 50 ppm-Multimetallprobe mit Low Power TXRF  
(Konzentrationsangaben in ppm)

Element	Messung 1	Messung 2	MW	STABW
V	50,677	50,286	50,482	0,276
Cr	51,535	51,507	51,521	0,020
Mn	50,778	51,709	51,244	0,658
Fe	51,666	51,486	51,576	0,127
Co	50,075	51,072	50,574	0,705
Ni	51,663	52,035	51,849	0,263
Cu	49,741	49,818	49,780	0,054
Zn	58,116	58,069	58,093	0,033
Cd-L	39,268	41,847	40,558	1,824
Pb-L	46,592	46,206	46,399	0,273
Y	int. Standard		10,000	

**Tabelle 4.7:** Quantifizierung der 50 ppm-Multimetallprobe mit Atomika 8030C (Konzentrationsangaben in ppm)

Element	Messung 1	Messung 2	MW	STABW
K	35,735	36,114	35,925	0,268
Ca	59,402	62,579	60,991	2,246
Rb	50,071	51,112	50,592	0,736
Sr	48,885	49,936	49,411	0,743
Cs-L	49,742	50,280	50,011	0,380
Ba-L	49,550	50,448	49,999	0,635
Y	int. Standard		10,000	

**Tabelle 4.8:** Quantifizierung der 50 ppm-Alkalimetallprobe mit Low Power TXRF (Konzentrationsangaben in ppm)

Element	Messung 1	Messung 2	MW	STABW
K	35,060	35,730	35,395	0,474
Ca	40,382	40,965	40,674	0,412
Rb	44,385	43,646	44,016	0,523
Sr	40,961	40,775	40,868	0,132
Cs-L	40,502	40,630	40,566	0,091
Ba-L	42,732	42,340	42,536	0,277
Y	int. Standard		10,000	

**Tabelle 4.9:** Quantifizierung der 50 ppm-Alkalimetallprobe mit Atomika 8030C (Konzentrationsangaben in ppm)

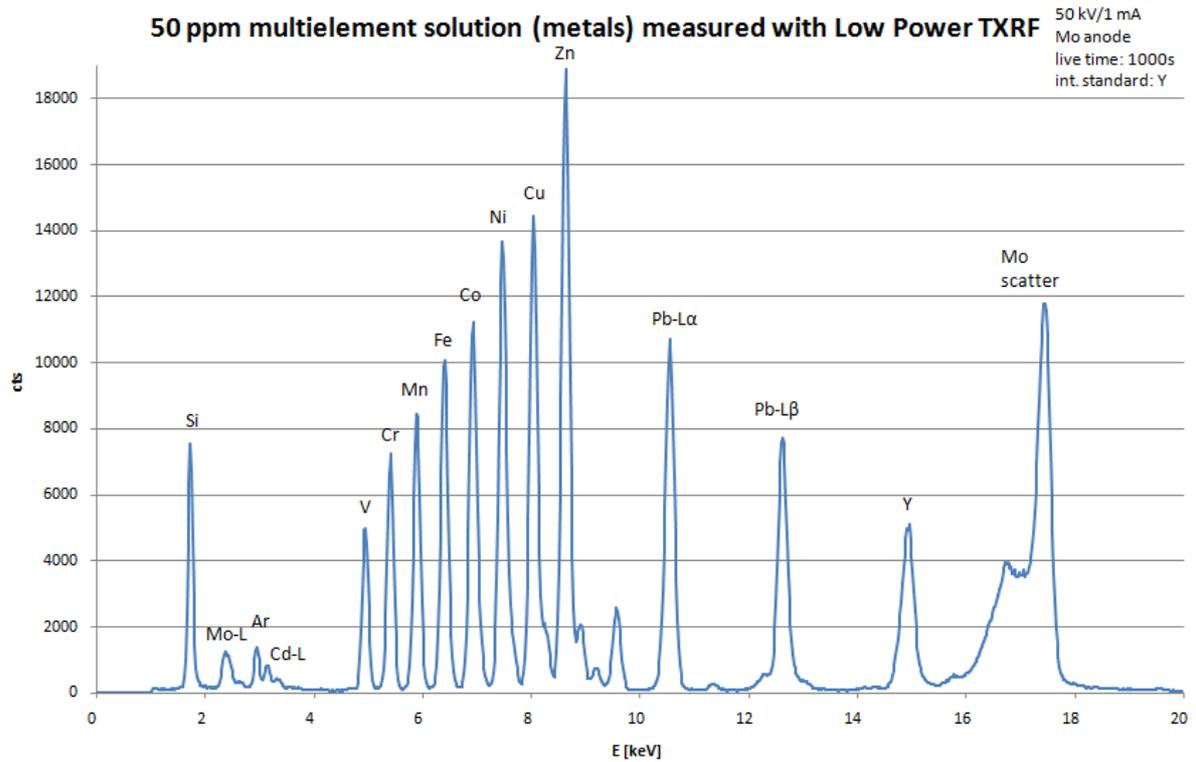


Abbildung 4.10: Spektrum einer 50 ppm-Multimetallprobe mit internem Standard Y (Low Power TXRF)

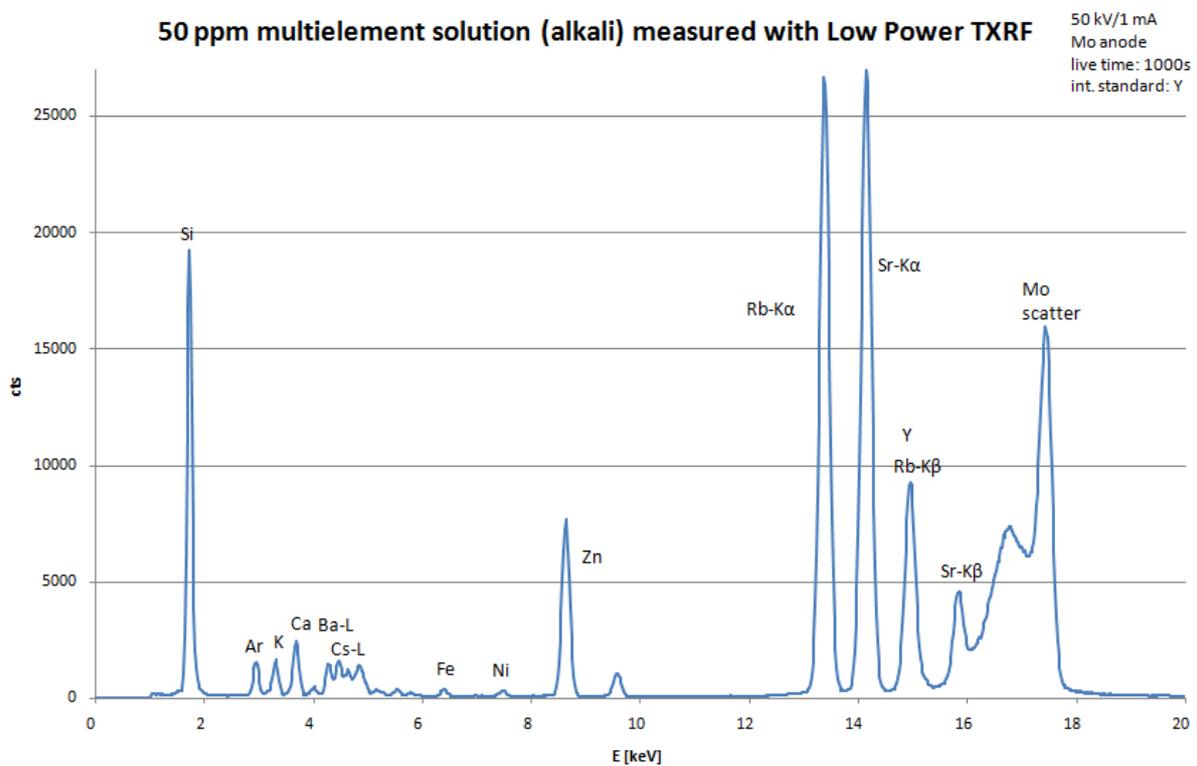


Abbildung 4.11: Spektrum einer 50 ppm-Alkalimetallprobe mit internem Standard Y (Low Power TXRF)

### Quantifikation

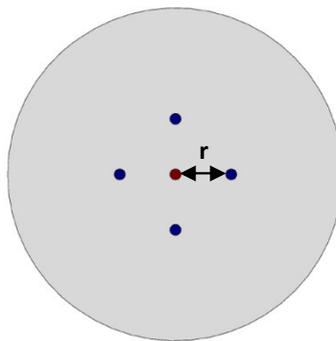
Der Dekati PM10-Impaktor erzeugt bauartbedingt keine zentralen punktförmigen Proben, sondern für jede Impaktorstufe charakteristische (Punkt-)Muster. Da sich diese Punktmuster über eine Kreisfläche mit einem Radius von ca. 5 mm ausdehnen, wird nur ein Teil der Fluoreszenzstrahlung der jeweiligen Probe vom Detektor gesehen. Führen wir einen Geometriefaktor  $G$  ein, der das Verhältnis aus detektierter zu tatsächlich vorhandener Probenmasse angibt, so lässt sich die reale Probenmasse folgendermaßen berechnen:

$$m_{real} = m_{det} \left( \frac{1}{G} \right) \quad (3.1)$$

Um den Geometriefaktor bestimmen zu können, muss also eine Probe mit bekannter Gesamtprobenmasse vermessen werden. Dazu wird mit der Nanoliter-Applikationseinheit das betreffende Punktmuster mit einer Eielement-Lösung bekannter Konzentration nachpipettiert. Da die aufgebrachte Gesamtmasse konstant ist, kann durch Quantifikation über einen zusätzlich in der Mitte aufpipettierten Standard der Geometriefaktor bestimmt werden.

### PM10

Die erste Impaktorstufe (PM10) besteht aus einer Düse mit einem Durchmesser von 4 mm. Diese erzeugt eine flächige Probe auf dem Quarzreflektor. Die Aerosoldichte ist in der Mitte der Probe als konstant anzunehmen und nimmt nach dem Rand hin ab.



**Abbildung 4.12:** Aufgebrachtes Punktmuster aus Y und Ga (blau...Ga, rot...Y)

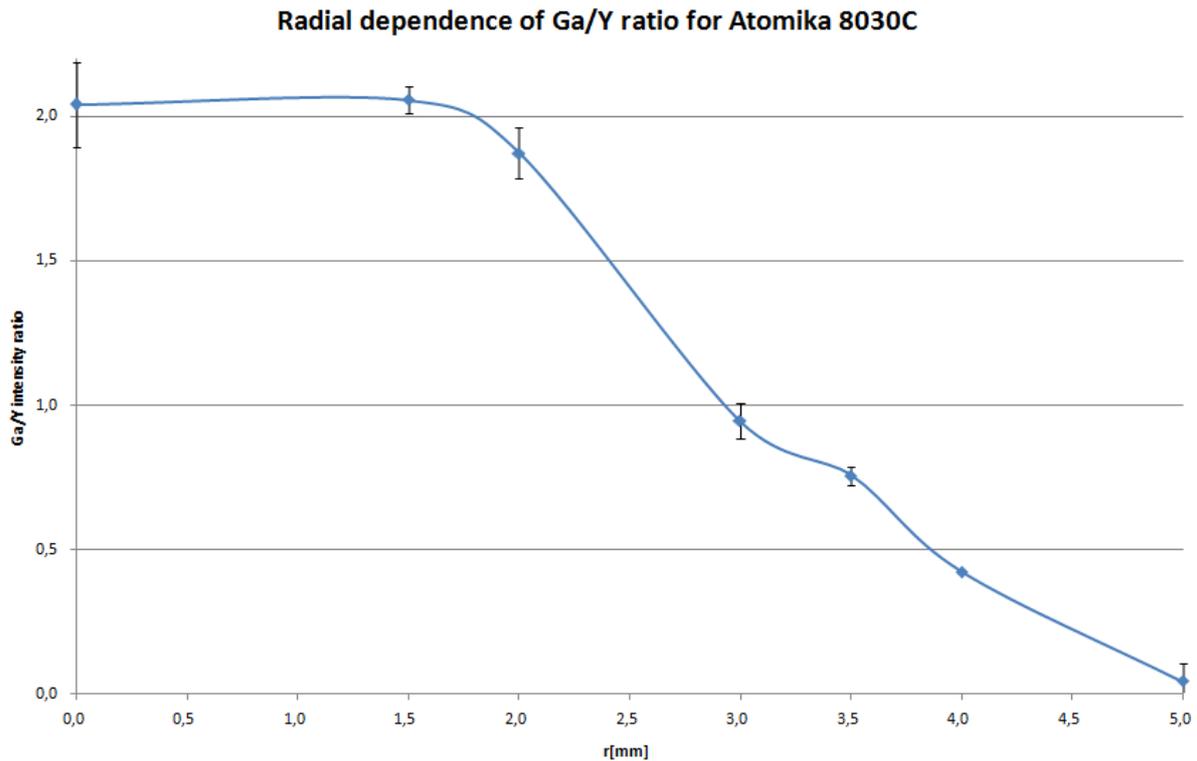
Um einen Geometriefaktor für die erste Impaktorstufe (PM10) abzuschätzen, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Auf insgesamt 18 Probenräger wurden kreuzförmige Punktmuster (siehe Abb. 4.12) mit der Nanoliter-Applikationseinheit aufgebracht. In die Mitte wurden 5 ng Y als Standard für die nachfolgende Quantifizierung aufgebracht. Um den Y-Punkt herum wurde ein kreuzförmiges Muster aus 4 Punkten pipettiert, die je 5 ng Ga enthielten, und zwar so, dass jeder Ga-Punkt im Abstand  $r$  vom Mittelpunkt liegt und die beiden Verbindungsgeraden zwischen gegenüberliegenden Punkten einen Winkel von  $90^\circ$  bilden. Der Abstand  $r$  wurde, beginnend bei  $r = 0$  (20 ng Ga im Mittelpunkt) schrittweise vergrößert und bei jeder aufgebrachten Probe mit einer digitalen Schublehre überprüft. Die Proben wurden je 100 s mit dem Spektrometer Atomika 8030C gemessen. Zur Bestimmung der radialen Abhängigkeit der Zählrate wurde das Verhältnis der Zählraten für Ga/Y gebildet und als Funktion des Radius aufgetragen (Abb. 4.13). Man sieht, dass das Ga-Signal bei einem Abstand von knapp 2 mm vom Mittelpunkt abzunehmen beginnt. Bei  $r = 5$  mm ist das Ga-Signal bereits annähernd auf 0 abgesunken. Die Messwerte für die einzelnen Proben sind in Tabelle 4.10 dargestellt, die Mittelwerte für die jeweiligen Radien in Tabelle 4.11.

r [mm]	Ga [cps]	Y [cps]	Ga/Y
0	434,38	197,23	2,20
0	408,14	213,31	1,91
0	422,23	210,35	2,01
1,5	377,30	189,52	1,99
1,5	384,41	183,92	2,09
1,5	404,14	192,88	2,10
1,5	390,60	190,36	2,05
2	363,17	183,95	1,97
2	388,40	203,12	1,91
2	342,41	187,65	1,82
2	376,01	211,02	1,78
3	200,09	202,81	0,99
3	182,89	202,75	0,90
3,5	126,03	171,74	0,73
3,5	147,35	189,43	0,78
4	75,00	178,06	0,42
5	17,26	200,17	0,09
5	0,00	204,34	0,00

**Tabelle 4.10:** Radiale Abhängigkeit der Zählraten von Ga und Y (Atomika 8030C)

r[mm]	Ga/Y	STABW
0	2,04	0,15
1,5	2,06	0,05
2	1,87	0,09
3	0,94	0,06
3,5	0,76	0,03
4	0,42	0,00
5	0,04	0,06

**Tabelle 4.11:** Radiale Abhängigkeit der Mittelwerte von Ga/Y

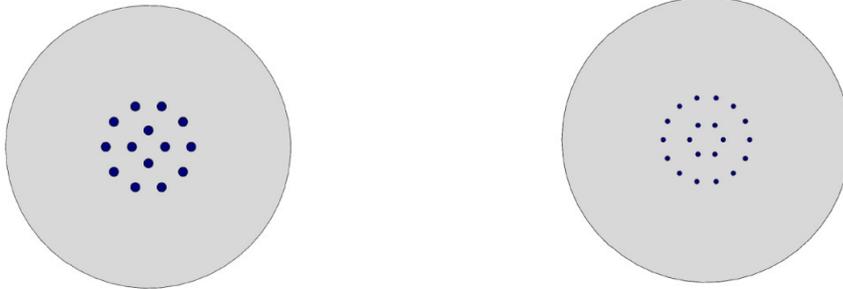


**Abbildung 4.13:** Radiale Abhängigkeit von Ga/Y

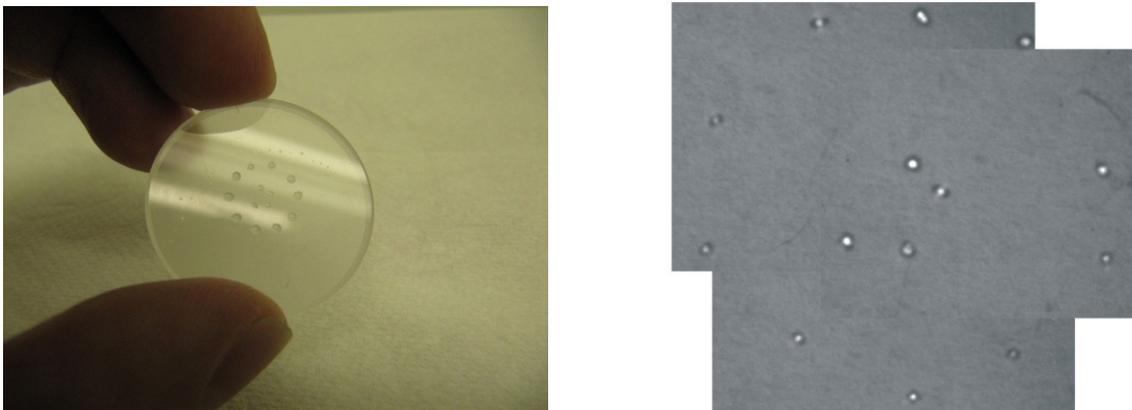
Die Düse der PM10-Stufe hat einen Durchmesser von 4 mm. Aufgrund der Divergenz der Luftströmung ist die tatsächliche Probe etwas größer und besitzt einen unscharfen Rand. Nimmt man nun näherungsweise die Probe als homogen mit  $r = 2$  mm an und nimmt man weiters an, dass der Detektor eine Kreisfläche mit  $r = 2$  mm vollständig sieht, so kann man für die erste Impaktorstufe (PM10) für das Spektrometer Atomika 8030C näherungsweise einen Geometriefaktor von  $G = 1$  annehmen. Da die Low Power TXRF-Anlage einen Detektor mit größerer Fläche besitzt, kann auch hier  $G = 1$  angenommen werden.

Die tatsächlich auf dem Reflektor befindlichen Elementmassen liegen etwas höher als diese Abschätzung, da einerseits das detektierte Signal bei  $r = 2$  mm schon etwa 10% unter dem Signal für  $r = 0$  liegt und andererseits die Unschärfe des Probenrandes dazu führt, dass sich auch außerhalb von  $r = 2$  mm noch Aerosolpartikel befinden.

Die Punktmuster für die Stufen PM2.5 und PM1 wurden mit der Nanoliter-Applikationseinheit auf silikonisierte Quarzreflektoren pipettiert. Skizzen der beiden Punktmuster sind in Abb. 4.14 und 4.15 dargestellt. Auch hier wurden wieder 5 ng Y als Standard zentral aufgebracht. Ein mit der Nanoliter-Applikationseinheit aufgebrachtes PM2.5-Punktmuster ist in Abb. 4.16 zu sehen.



**Abbildung 4.14:** PM2.5-Punktmuster (Skizze) – **Abbildung 4.15:** PM1-Punktmuster (Skizze)



**Abbildung 4.16a:** Mit der Nanoliter-Applikationseinheit nachpipettiertes PM2.5-Punktmuster –  
**Abbildung 4.16b:** Lichtmikroskopbild dieses Punktmusters

Zuerst wurde jeweils der innere Ring (4 Punkte bei PM2.5, 6 Punkte bei PM1) aufgebracht und gemessen. Die quantitative Auswertung zeigt, dass der innere Ring von beiden Spektrometern vollständig gesehen wird. Daher wurden aus den Ga/Y-Verhältnissen für jeden Probenträger auf ein Ga/Y-Verhältnis  $(\text{Ga}/\text{Y})_{\text{theor}}$  hochgerechnet, das zu erwarten wäre, wenn das gesamte Punktmuster vom Detektor gesehen werden würde (14 bzw. 20 Punkte). Den minimalen Geometriefaktor  $G_{\text{min}}$  erhält man, wenn man annimmt, dass der innere Ring vom Detektor vollständig und der äußere gar nicht gesehen wird (Tabelle 4.12).

	innen [ng]	gesamt [ng]	$G_{\min}$	$1/G_{\min}$
PM2.5	20	70	0,286	3,50
PM1	30	100	0,3	3,33

**Tabelle 4.12:** minimale Geometriefaktoren für PM2.5 und PM1

Danach wurde jeweils der äußere Ring (10 bzw. 14 Punkte) zusätzlich aufgebracht und wieder gemessen. Dividiert man nun das bei dieser Messung erhaltene Ga/Y-Verhältnis  $(Ga/Y)_{\text{real}}$  durch  $(Ga/Y)_{\text{theor}}$ , so erhält man den Geometriefaktor G, abhängig vom Punktmuster und dem verwendeten Spektrometer.

Ein erster Durchgang, bei dem die Geometriefaktoren für das Spektrometer Atomika 8030C bestimmt werden sollten, wurde mit je 3 Reflektoren für die beiden Punktmuster durchgeführt (Tabellen 4.13 bis 4.15).

Reflektor	Ga [cps]	Y [cps]	Ga/Y	$(Ga/Y)_{\text{theor}}$
PM1 (30 ng)				
A	549	190	2,89	9,64
B	604	210	2,87	9,56
C	540	196	2,75	9,16
PM2.5 (20 ng)				
D	244	197	1,24	4,33
E	375	201	1,86	6,52
F	404	190	2,13	7,44

**Tabelle 4.13:** Zählraten und Ga/Y-Verhältnisse für den inneren Kreis der Punktmuster

Reflektor	Ga [cps]	Y [cps]	$(Ga/Y)_{\text{real}}$	G	1/G
PM 1 (100 ng)					
A	591	152	3,89	0,40	2,48
B	602	193	3,12	0,33	3,06
C	559	166	3,37	0,37	2,72
PM2.5 (70 ng)					
D	237	176	1,34	0,31	3,23
E	351	178	1,97	0,30	3,32
F	385	172	2,24	0,30	3,33

**Tabelle 4.14:** Bestimmung der Geometriefaktoren für PM1 und PM2.5

	G	STABW	%	1/G	STABW	%
PM1	0,37	0,04	10	2,8	0,3	11
PM2.5	0,30	0,01	2	3,3	0,1	2

**Tabelle 4.15:** Mittlere Geometriefaktoren und Standardabweichungen für die erste Messserie (Atomika 8030C)

Man sieht aus diesen Ergebnissen, dass sich für das PM2.5-Muster nach Aufbringen des äußeren Ringes die Ga/Y-Verhältnisse nicht mehr wesentlich ändern, was bedeutet, dass der äußere Ring kaum noch einen Beitrag zum detektierten Gesamtsignal liefert. G und 1/G liegen nahe am berechneten Minimalwert (0,30 und 3,3 gegenüber 0,286 und 3,5).

Bei PM1 sieht dies anders aus: Die Ergebnisse streuen stärker, was mit möglichen Ungenauigkeiten beim Aufbringen zu tun hat. Man sieht aber deutlich, dass der äußere Ring einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zum Geometriefaktor liefert.

Es sei angemerkt, dass sich bei Reflektor D im Inneren offensichtlich zu wenig Ga auf dem Probenträger befand. Da sich aber die Ga/Y-Verhältnisse nach Aufbringen des äußeren Kreises kaum mehr änderten, wurde der Reflektor in der Auswertung beibehalten.

Da die Low Power TXRF-Anlage zum Zeitpunkt der ersten Messserie nicht in Betrieb genommen werden konnte, wurde eine zweite Messserie durchgeführt, um auch Geometriefaktoren für die Low Power TXRF-Anlage abschätzen zu können. Für diese zweite Messserie wurden je 2 Probenträger pro Punktmuster hergestellt und sowohl mit dem Spektrometer Atomika 8030C als auch mit der Low Power TXRF-Anlage gemessen (Tabellen 4.16 bis 4.21). Die erhaltenen Geometriefaktoren für 8030C stimmen mit denen der vorigen Messserie gut überein.

Reflektor	Ga [cps]	Y [cps]	Ga/Y	(Ga/Y) <sub>theor</sub>
PM1 (30 ng)				
A	770	228	3,37	11,23
B	731	230	3,17	10,58
PM2.5 (20 ng)				
C	527	239	2,21	7,73
D	480	237	2,02	7,07

**Tabelle 4.16:** Zählraten und Ga/Y-Verhältnisse für den inneren Kreis der Punktmuster (Atomika 8030C)

Reflektor	Ga [cps]	Y [cps]	(Ga/Y) <sub>real</sub>	G	1/G
PM 1 (100 ng)					
A	1067	229	4,65	0,41	2,41
B	832	227	3,67	0,35	2,88
PM2.5 (70 ng)					
C	544	237	2,29	0,30	3,37
D	537	250	2,14	0,30	3,30

**Tabelle 4.17:** Bestimmung der Geometriefaktoren für PM1 und PM2.5 (Atomika 8030C)

	G	STABW	%	1/G	STABW	%
PM1	0,38	0,05	13	2,6	0,3	13
PM2.5	0,30	0,01	2	3,3	0,1	2

**Tabelle 4.18:** Mittlere Geometriefaktoren und Standardabweichungen für die zweite Messserie (Atomika 8030C)

Reflektor	Ga [cps]	Y [cps]	Ga/Y	(Ga/Y) <sub>theor</sub>
PM1 (30 ng)				
A	316	77	4,09	13,64
B	289	75	3,84	12,79
PM2.5 (20 ng)				
C	200	83	2,42	8,47
D	197	84	2,34	8,18

**Tabelle 4.19:** Zählraten und Ga/Y-Verhältnisse für den inneren Kreis der Punktmuster (Low Power TXRF)

Reflektor	Ga [cps]	Y [cps]	(Ga/Y) <sub>real</sub>	G	1/G
PM 1 (100 ng)					
A	572	75	7,60	0,56	1,79
B	477	75	6,40	0,50	2,00
PM2.5 (70 ng)					
C	311	79	3,94	0,46	2,15
D	367	84	4,39	0,54	1,86

**Tabelle 4.20:** Bestimmung der Geometriefaktoren für PM1 und PM2.5 (Low Power TXRF)

	G	STABW	%	1/G	STABW	%
PM1	0,53	0,04	8	1,9	0,1	8
PM2.5	0,50	0,05	10	2,0	0,2	10

**Tabelle 4.21:** Mittlere Geometriefaktoren und Standardabweichungen für die zweite Messserie (Low Power TXRF)

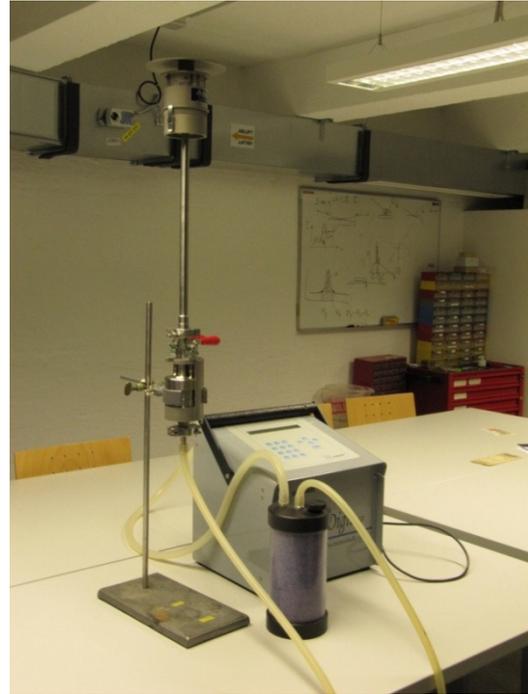
Wie erwartet, sieht der Detektor der Low Power TXRF-Anlage einen größeren Teil des Punktmusters. Daher liefern die Ergebnisse auch für PM2.5 größere Schwankungen.

Um eine bessere Statistik für die Quantifikation mit dem Spektrometer Atomika 8030C zu erhalten, wurden Mittelwert und Standardabweichung aller 5 pro Punktmuster hergestellten Proben gebildet und die so erhaltenen Geometriefaktoren für die Auswertung der weiteren Messungen weiterverwendet (Tabelle 4.22).

	G	STABW	%	1/G	STABW	%
PM1	0,37	0,04	10	2,7	0,3	10
PM2.5	0,30	0,01	2	3,3	0,1	2

**Tabelle 4.22:** Mittlere Geometriefaktoren und Standardabweichungen (Atomika 8030C)

Die Geometriefaktoren für die Low Power TXRF-Anlage stellen aufgrund der geringen Menge der hergestellten Proben nur eine grobe Abschätzung dar, um zu zeigen, dass die quantitative Analyse der Aerosolproben auf beiden Spektrometern vergleichbare Ergebnisse liefert.



**Abbildung 4.17:** Dekati-Messaufbau im Druckerraum des Atominstututs (links) – **Abbildung 4.18:** Dekati-Messaufbau im 2. UG des Atominstututs (rechts)

## 4.2.2 Quantitative Analyse von Aerosolproben

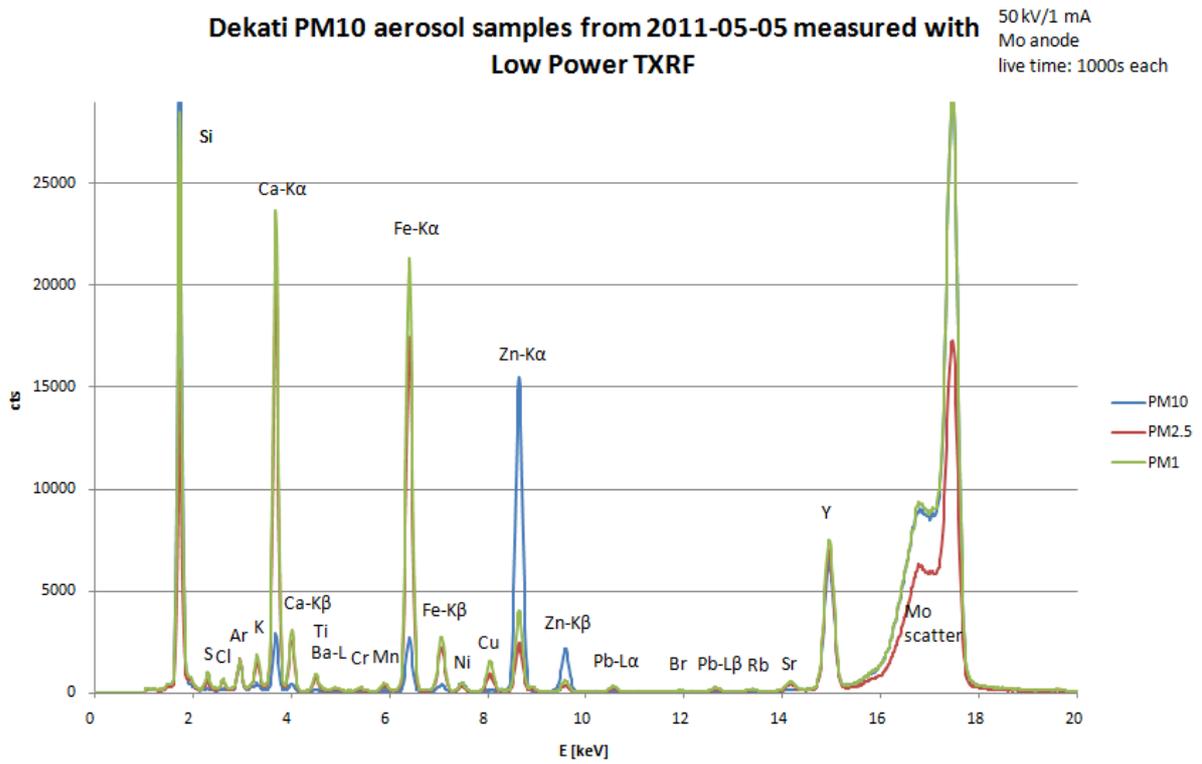
Es wurden insgesamt 3 Serien von Proben (jeweils PM10, PM2.5 und PM1) mit silikonisierter Oberfläche und mittig positionierten 5 ng Y als Standard für die Quantifizierung hergestellt und sowohl mit dem Spektrometer Atomika 8030C als auch mit der Low Power-TXRF-Anlage für je 1000 s gemessen und quantifiziert. Die Quantifikation erfolgte mit der Atomika 8030C-Software sowie, im Fall der Low Power TXRF-Anlage mit dem Programm AXIL. Die tatsächlichen Massen wurden über die in 4.2.1 erhaltenen Geometriefaktoren angenähert. Die Berechnung der Fehler erfolgte über die Fehlerfortpflanzung des Fehlers der Auswertung und des Fehlers des Geometriefaktors.

### *Messung 1*

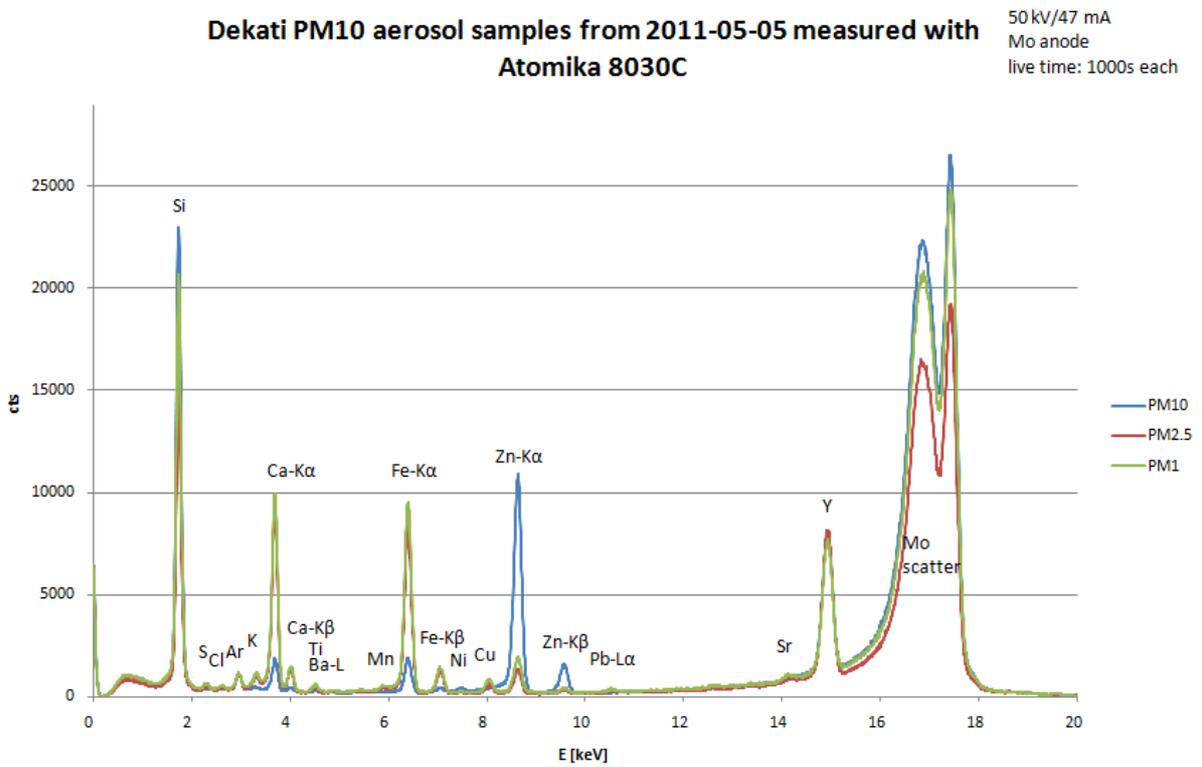
Ort	Druckerraum
Sammelzeit	17 h (1 020 min)
durchschn. Temperatur [°C]	23,21
angesaugtes Luftvolumen [m <sup>3</sup> ]	10,20
normiertes Luftvolumen [m <sup>3</sup> ]	10,09
durchschn. Fluss [l/min]	10,00

**Tabelle 4.23:** Parameter der ersten Messserie

Die erste Serie besteht aus den 3 Reflektoren einer vorangegangenen Testmessung im Druckerraum des Atominstututs (Abb. 4.17) mit den in Tabelle 4.23 dargestellten Parametern. Auf diese Reflektoren wurde die Standardlösung nachträglich mit dem Nanodispenser aufgebracht. Die gemessenen Spektren sind in Abb. 4.19 und 4.20 dargestellt. Die erhaltenen quantitativen Resultate sind im Vergleich in Tabellen 4.24 und 4.25 und Abb. 4.21 bis 4.23 zu sehen.



**Abbildung 4.19:** Erste Messserie, gemessen mit dem Low Power TXRF-Spektrometer



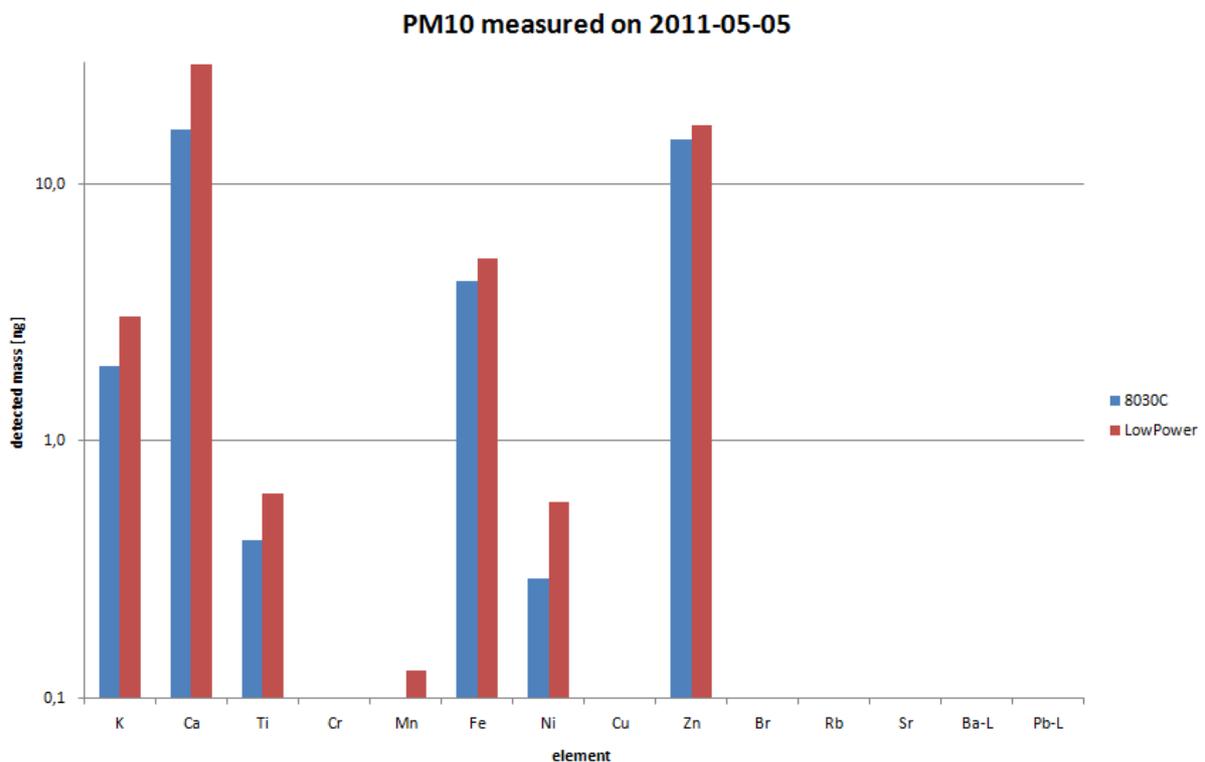
**Abbildung 4.20:** Erste Messserie, gemessen mit dem Spektrometer Atomika 8030C

[pg/m <sup>3</sup> ] Element	PM10		PM2.5		PM1	
	8030C	LP	8030C	LP	8030C	LP
S	485 ± 124		4 495 ± 667		6 452 ± 1 119	
Cl	157 ± 57		2 161 ± 318		2 029 ± 412	
K	194 ± 21	303 ± 16	2 403 ± 236	2 386 ± 319	2 507 ± 362	2 617 ± 202
Ca	1 620 ± 25	2 910 ± 67	29 231 ± 2 051	38 112 ± 4 676	30 051 ± 3 532	40 038 ± 2 708
Ti	41 ± 8	62 ± 4	492 ± 58	717 ± 95	601 ± 94	804 ± 60
Cr	< 9	< 4	72 ± 17	54 ± 9	82 ± 22	74 ± 7
Mn	< 8	13 ± 1	105 ± 20	108 ± 35	142 ± 29	127 ± 11
Fe	418 ± 6	514 ± 9	6 537 ± 460	6 223 ± 681	7 111 ± 836	6 850 ± 402
Ni	29 ± 2	57 ± 1	42 ± 8	62 ± 8	39 ± 10	79 ± 6
Cu	< 6	6 ± 1	205 ± 19	191 ± 22	314 ± 42	302 ± 18
Zn	1 495 ± 15	1 683 ± 10	533 ± 42	482 ± 52	743 ± 92	706 ± 40
Br	< 2	< 1	< 11	5 ± 1	< 12	8 ± 1
Rb	< 3	< 1	< 12	10 ± 2	11 ± 6	11 ± 1
Sr	< 3	3 ± 1	51 ± 9	46 ± 6	50 ± 11	48 ± 3
Ba-L	< 30	< 20	269 ± 70	137 ± 40	170 ± 75	127 ± 26
Pb-L	< 4	5 ± 1	67 ± 11	61 ± 8	74 ± 15	82 ± 5

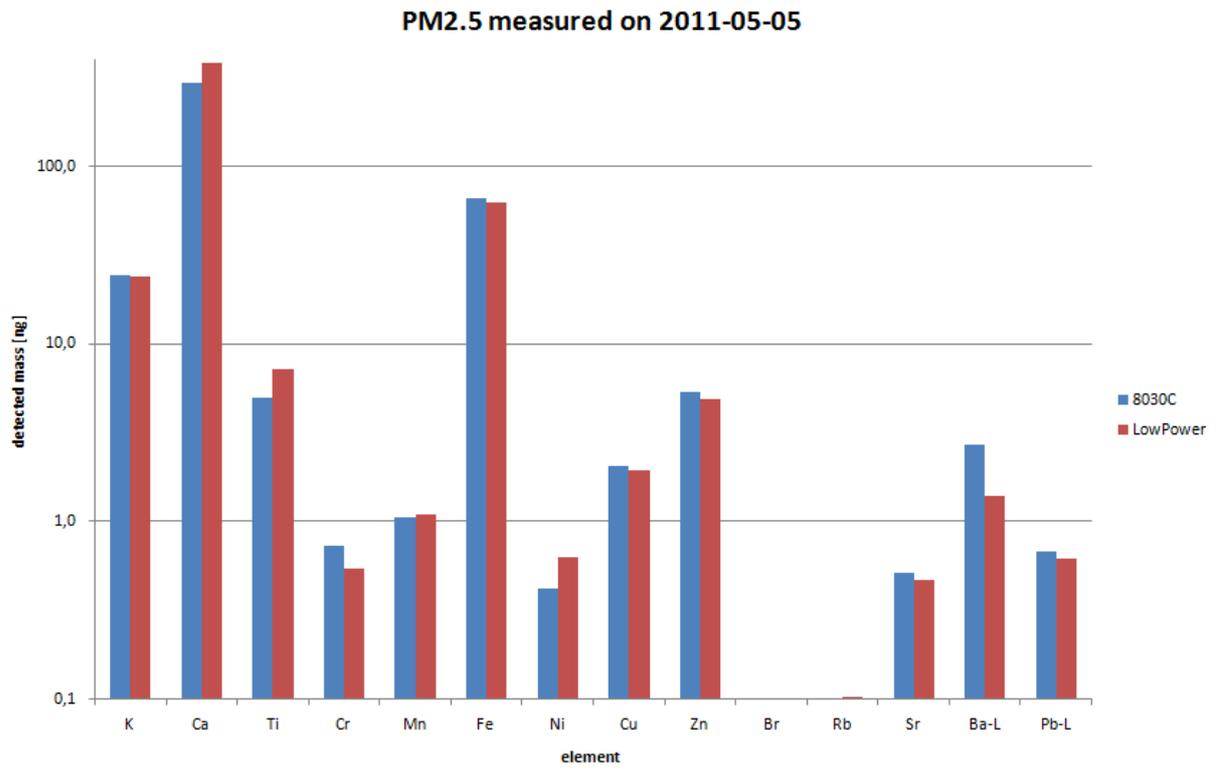
**Tabelle 4.24:** Quantitative Auswertung der ersten Messserie

> 10 ng/m <sup>3</sup>	Ca, Fe, S
1 ng/m <sup>3</sup> bis 10 ng/m <sup>3</sup>	K, Cl, Zn, Ti
100 pg/m <sup>3</sup> bis 1 ng/m <sup>3</sup>	Cu, Mn, Ba, Ni, Pb, Cr
< 100 pg/m <sup>3</sup>	Sr, Rb, Br

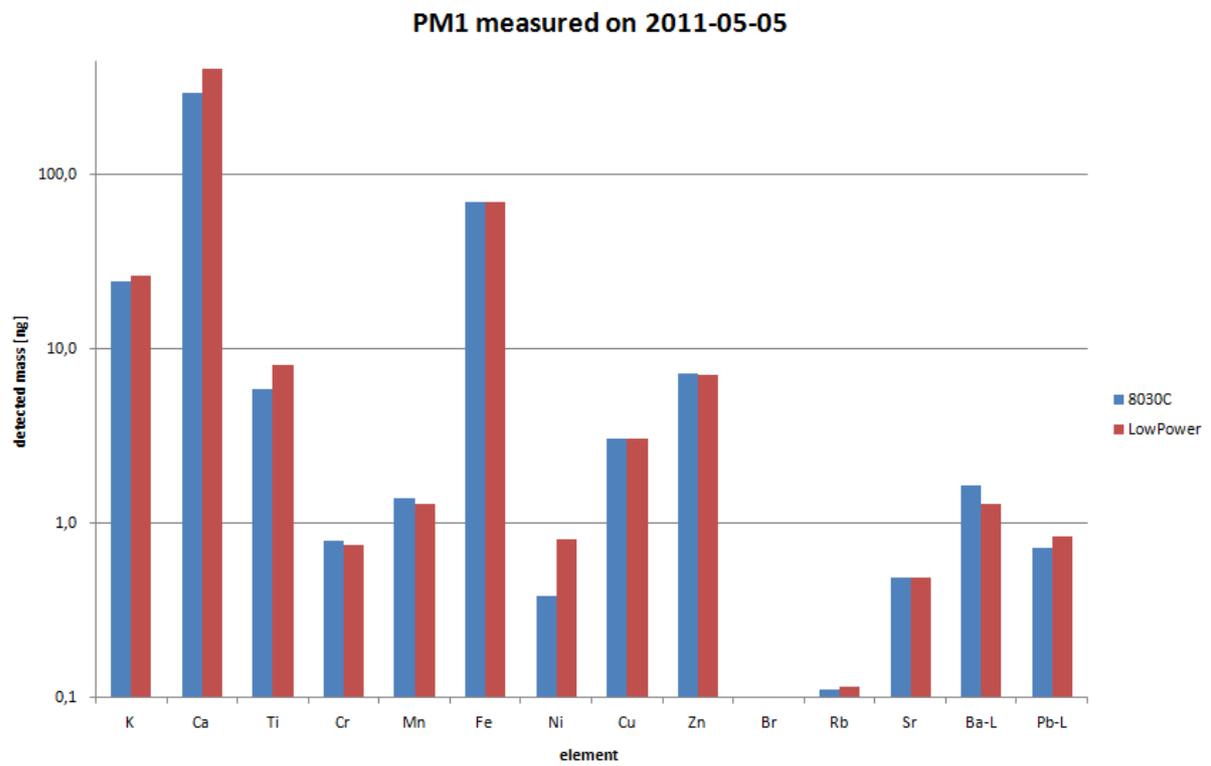
**Tabelle 4.25:** Häufigkeiten verschiedener Elemente in Messserie 1



**Abbildung 4.21:** Vergleich der Ergebnisse für PM10 (Atomika 8030C vs. Low Power TXRF)



**Abbildung 4.22:** Vergleich der Ergebnisse für PM2.5 (Atomika 8030C vs. Low Power TXRF)



**Abbildung 4.23:** Vergleich der Ergebnisse für PM1 (Atomika 8030C vs. Low Power TXRF)

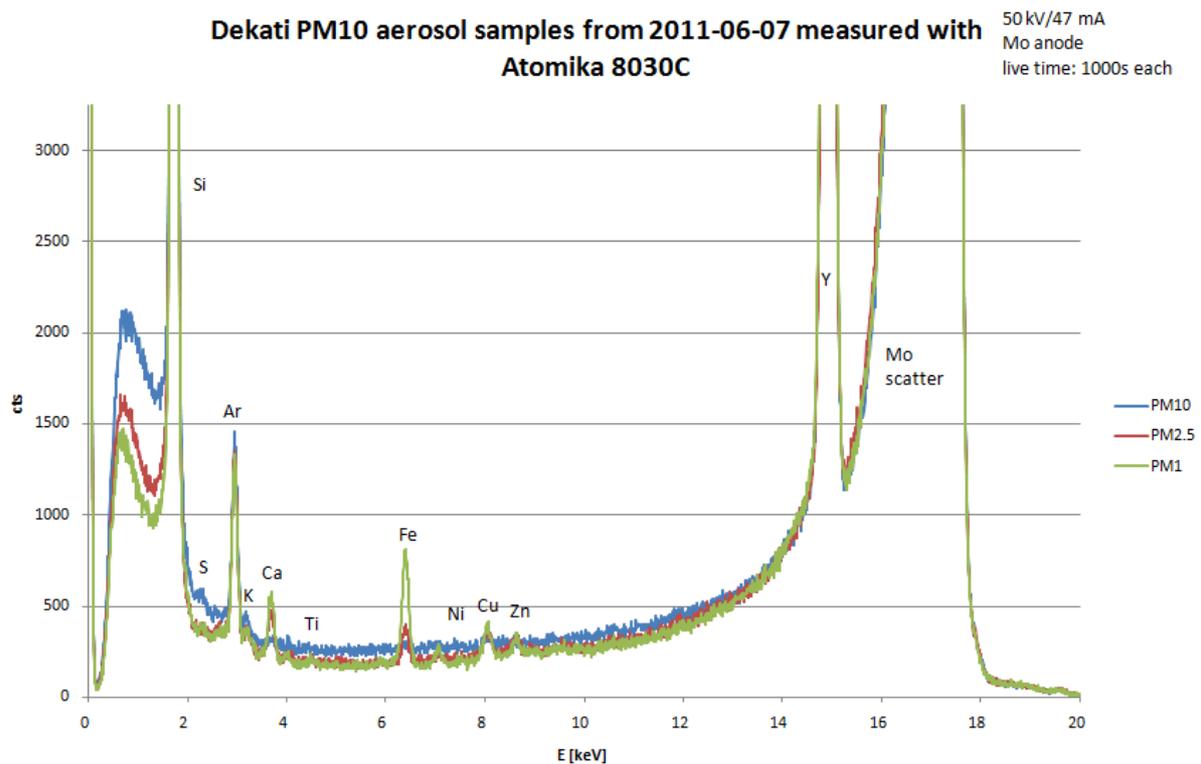
## Messung 2

Die zweite Serie von Proben wurde aus einem im „kleinen Beschleunigerraum“ des Röntgenlabors (2. UG) durchgeführten Sampling erhalten (Tabelle 4.26).

Ort	Labor 2. UG
Sammelzeit	24 h (1 440 min)
durchschn. Temperatur [°C]	20,71
angesaugtes Luftvolumen [m <sup>3</sup> ]	14,40
normiertes Luftvolumen [m <sup>3</sup> ]	14,36
durchschn. Fluss [l/min]	10,00

**Tabelle 4.26:** Parameter der zweiten Messserie

Hier wurden zum ersten Mal silikonisierte Probenträger eingelegt, auf denen sich bereits der Standard (5 ng Y) befand. Diese Serie wurde nur auf dem Spektrometer Atomika 8030C gemessen. Da dieses Labor kaum betreten wird, klimatisiert ist und sich die Sammelvorrichtung in der Nähe des Gebläses der Klimaanlage befand (Abb. 4.18), sind die erhaltenen Elementmassen um ein Vielfaches geringer als bei den anderen Messungen. Spektren und Auswertung sind in Abb. 4.24 bis sowie Tabelle 4.27 und 4.28 dargestellt.



**Abbildung 4.24:** Zweite Messserie, gemessen mit dem Spektrometer Atomika 8030C

[pg/m <sup>3</sup> ] Element	PM10 8030C	PM2.5 8030C	PM1 8030C
S	335 ± 71	591 ± 255	645 ± 218
Cl	< 65	327 ± 122	177 ± 88
K	< 15	79 ± 35	80 ± 29
Ca	16 ± 6	420 ± 48	438 ± 63
Ti	n. d.	< 23	20 ± 11
Cr	n. d.	n. d.	n. d.
Mn	n. d.	< 7	9 ± 4
Fe	3 ± 1	84 ± 10	184 ± 24
Ni	< 2	< 5	4 ± 3
Cu	3 ± 1	36 ± 6	33 ± 6
Zn	< 2	21 ± 5	17 ± 4
Br	< 2	< 6	< 3
Rb	< 1	n. d.	< 3
Sr	n. d.	n. d.	n. d.
Ba-L	< 13	< 27	n. d.
Pb-L	< 4	< 10	6 ± 4

**Tabelle 4.27:** Quantitative Auswertung von Messserie 2

> 1 ng/m <sup>3</sup>	S
100 pg/m <sup>3</sup> bis 1 ng/m <sup>3</sup>	Ca, Cl, Fe, K
< 100 pg/m <sup>3</sup>	Cu, Zn, Ti, Mn, Pb, Ni
NWG/nicht nachweisbar	Cr, Br, Rb, Sr, Ba

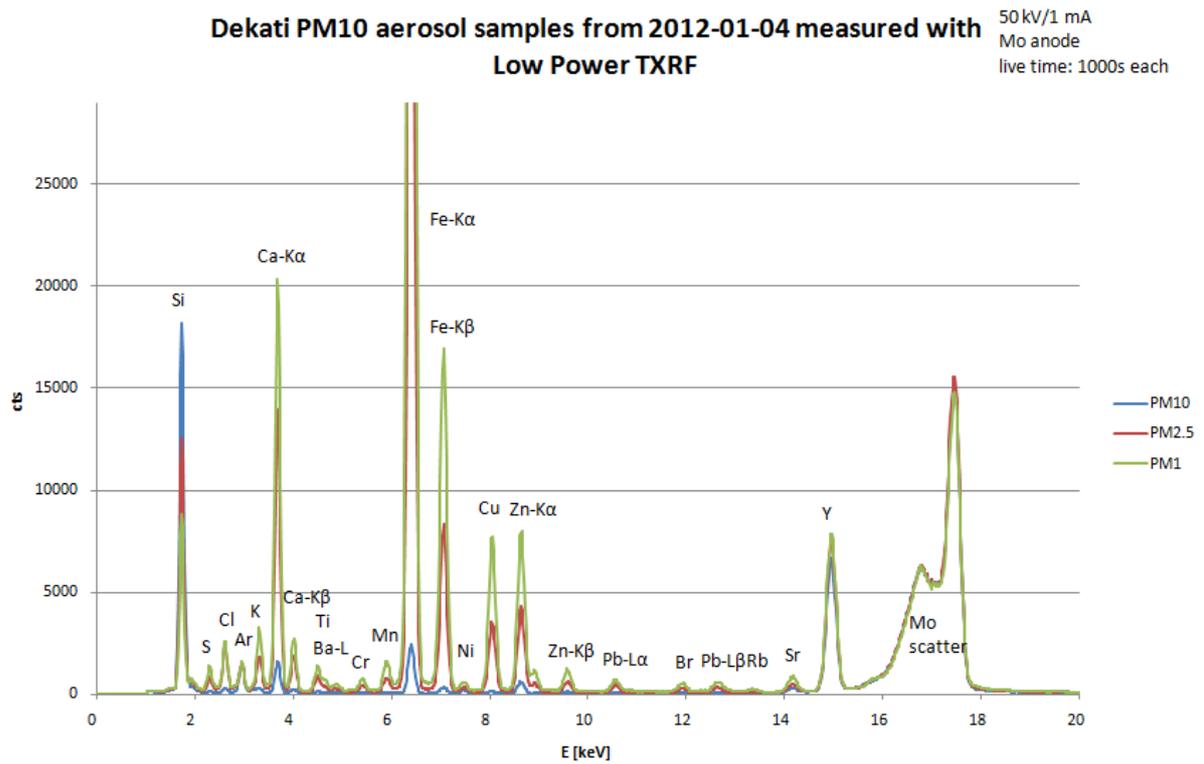
**Tabelle 4.28:** Elementhäufigkeiten in Messserie 2

### Messung 3

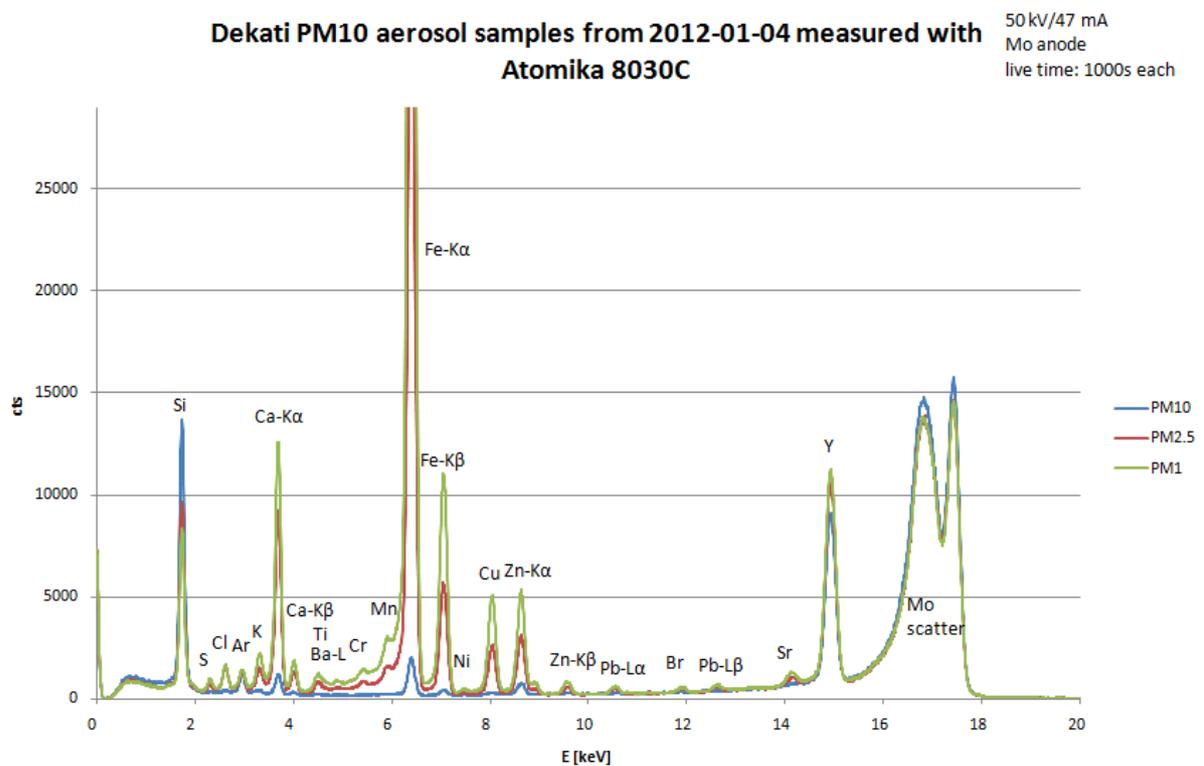
Die letzte Serie stammt aus einem 24h-Sampling im Druckerraum (Tabelle 4.29), ebenfalls wieder mit silikonisierten Probenträgern und 5ng Y als Standard für die Quantifizierung. Spektren und Quantifizierung sind in Abb. 4.25, 4.26 sowie 4.27 bis 4.29 und Tabelle 4.30 und 4.31 zu sehen.

Ort	Druckerraum
Sammelzeit	24 h (1 440 min)
durchschn. Temperatur [°C]	23,22
angesaugtes Luftvolumen [m <sup>3</sup> ]	14,40
normiertes Luftvolumen [m <sup>3</sup> ]	14,24
durchschn. Fluss [l/min]	10,00

**Tabelle 4.29:** Parameter der dritten Messserie



**Abbildung 4.25:** Dritte Messserie, gemessen mit dem Low Power TXRF-Spektrometer



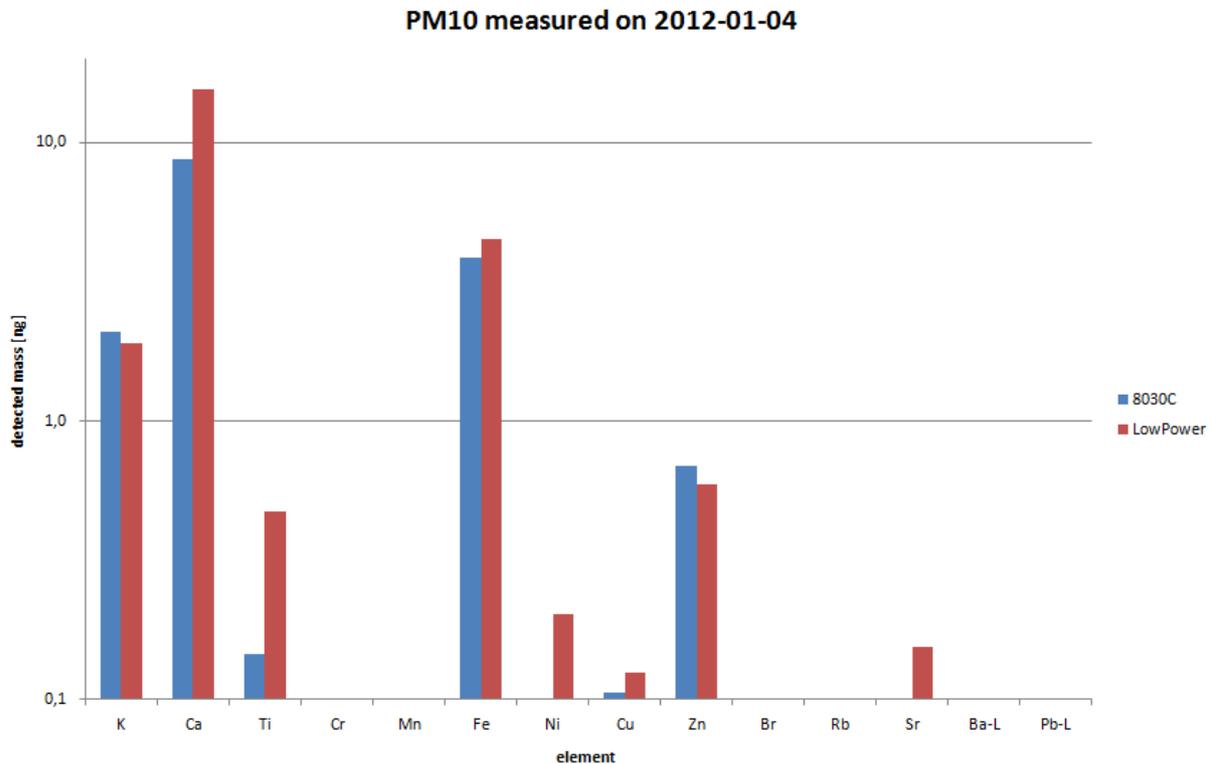
**Abbildung 4.26:** Dritte Messserie, gemessen mit dem Spektrometer Atomika 8030C

[pg/m <sup>3</sup> ] Element	PM10		PM2.5		PM1	
	8030C	LP	8030C	LP	8030C	LP
S	353 ± 67		5 088 ± 561		5 733 ± 836	
Cl	252 ± 33		7 331 ± 596		5 940 ± 761	
K	147 ± 11	134 ± 11	2 251 ± 191	2 008 ± 285	2 937 ± 368	3 057 ± 243
Ca	612 ± 11	1 094 ± 49	15 006 ± 1 032	17 212 ± 2 059	16 687 ± 1 915	23 050 ± 1 521
Ti	10 ± 4	33 ± 3	408 ± 45	548 ± 83	385 ± 61	771 ± 74
Cr	< 3	< 2	139 ± 20	116 ± 15	177 ± 31	175 ± 14
Mn	< 4	6 ± 1	228 ± 27	178 ± 25	328 ± 50	338 ± 29
Fe	271 ± 4	316 ± 12	17 269 ± 1 169	14 879 ± 1 616	27 528 ± 3 134	28 333 ± 1 639
Ni	3 ± 1	14 ± 1	24 ± 5	25 ± 16	35 ± 8	35 ± 6
Cu	7 ± 1	9 ± 1	613 ± 45	500 ± 54	1 001 ± 117	996 ± 57
Zn	48 ± 1	42 ± 1	668 ± 49	541 ± 57	939 ± 110	951 ± 54
Br	< 2	1 ± 1	31 ± 4	22 ± 3	33 ± 6	34 ± 2
Rb	n. d.	n. d.	7 ± 3	2 ± 1	6 ± 3	7 ± 1
Sr	< 2	11 ± 1	39 ± 5	32 ± 4	53 ± 8	56 ± 4
Ba-L	< 21	n. d.	268 ± 57	133 ± 33	474 ± 91	306 ± 32
Pb-L	5 ± 1	3 ± 1	86 ± 10	83 ± 10	100 ± 14	130 ± 8

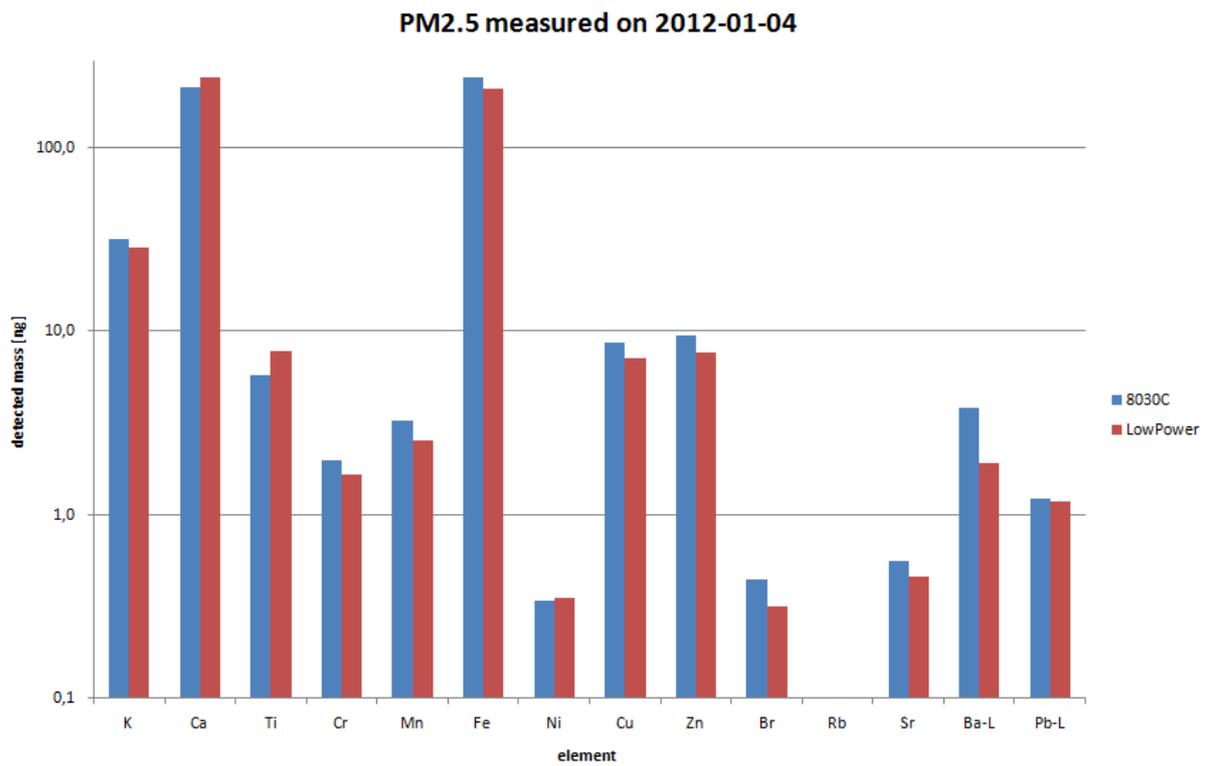
**Tabelle 4.30:** Quantitative Auswertung der dritten Messerie

> 10 ng/m <sup>3</sup>	Fe, Ca, Cl, S
1 ng/m <sup>3</sup> bis 10 ng/m <sup>3</sup>	K, Zn, Cu, Ti
100 pg/m <sup>3</sup> bis 1 ng/m <sup>3</sup>	Mn, Ba, Cr, Pb
< 100 pg/m <sup>3</sup>	Sr, Ni, Rb, Br

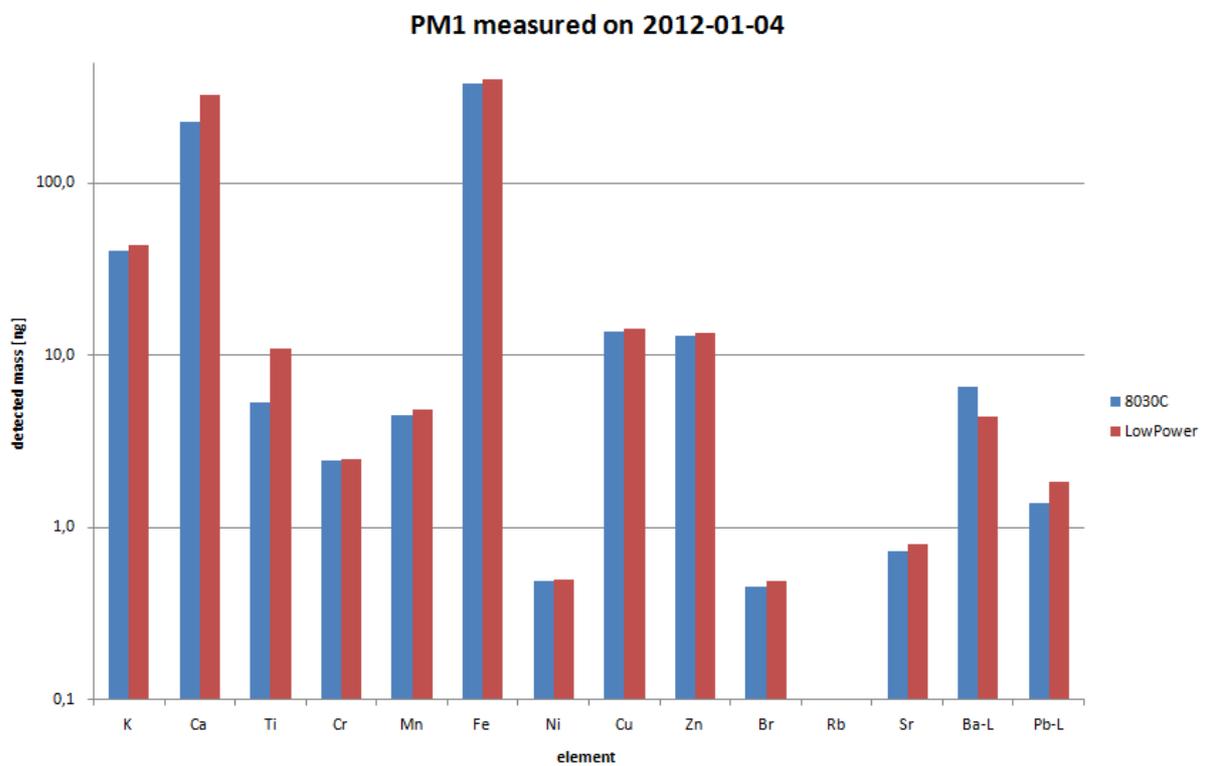
**Tabelle 4.31:** Häufigkeiten verschiedener Elemente in Messserie 3



**Abbildung 4.27:** Vergleich der Ergebnisse für PM10 (Atomika 8030C vs. Low Power TXRF)



**Abbildung 4.28:** Vergleich der Ergebnisse für PM2.5 (Atomika 8030C vs. Low Power TXRF)



**Abbildung 4.29:** Vergleich der Ergebnisse für PM1 (Atomika 8030C vs. Low Power TXRF)

### *Diskussion*

Man sieht, dass die beiden verwendeten Spektrometer trotz der nur groben Abschätzung eines Geometriefaktors, vor allem bei der Low Power TXRF-Anlage, vergleichbare Ergebnisse liefern.

Wie die erhaltenen Spektren zeigen, liefert die Low Power TXRF-Anlage eine deutlich bessere Auflösung, was vor allem in der dritten Messserie an den Elementen Cr und Mn zu sehen ist, die beim Spektrometer Atomika 8030C im Low Energy Tailing des hohen Fe-Peaks liegen und fast verschwinden (Abb. 4.26).

Es können auch Elemente, die nur in sehr geringen Massen vorkommen, mit der Low Power TXRF-Anlage deutlich besser detektiert werden, wie die erste Messserie eindrucksvoll zeigt (Tabelle 4.24).

Der überaus hohe Fe-Peak in der dritten Messserie kann davon herrühren, dass sich Edelstahlpartikel aus der Impaktoranordnung gelöst und sich auf den Probenträgern abgelagert haben könnten, ein Problem, von dem bereits Ebert et al. [40] berichtet haben.

Die im klimatisierten Kellerlabor erhaltenen Messergebnisse stimmen in der Größenordnung recht gut mit den Ergebnissen von Ebert et al. [40] für verschiedene Labor- und Reinnräume überein. Im Druckerraum liegen die Aerosolkonzentrationen, bedingt durch den Betrieb der Drucker und ein höheres Personenaufkommen, deutlich höher.

Die relative Elementverteilung ist in allen drei Messungen vergleichbar. Die höchsten Anteile machen die Elemente Ca, Fe, S und Cl aus, während Br, Rb und Sr immer nur in geringen Spuren nahe an der Nachweisgrenze (oder darunter, siehe Messserie 2) vorkommen.

Da die Messungen nur Testcharakter hatten, wurde über eine möglichst lange Zeit gesammelt, um sicher zu gehen, quantifizierbare Mengen auf den Reflektoren zu haben. In weiterer Folge sollte die Sammelzeit auf wenige Stunden reduziert werden können. Da sich die Aerosolkonzentration in der Luft ständig ändert, kann keine klare Aussage über die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Quantifizierung getroffen werden.

Für die PM1-Probe der dritten Messserie (Low Power TXRF) wurden aus Nettopeakfläche und Hintergrund die Nachweisgrenzen (LLD1000) in  $\text{pg}/\text{m}^3$  berechnet (Tabelle 4.32).

Element	LLD1000 [ $\text{pg}/\text{m}^3$ ]
Ca	48,7
Fe	11,0
Cu	3,8
Rb	0,8
Sr	1,2
Pb-L	4,0

**Tabelle 4.32:** Nachweisgrenzen Low Power TXRF für Aerosolmessungen (Dekati PM1)

## 5. Conclusio und Ausblick

Das Hauptziel dieser Diplomarbeit war es, das Low Power TXRF-Spektrometer so weit zu verbessern, dass ein stabiler Betrieb möglich ist. Aus diesem Grund erhielt das Spektrometer zuerst auf der optischen Bank einen neuen, stabileren Platz. Da Modifikationen an den ursprünglichen Justiereinheiten keine Verbesserungen brachten, wurden zwei Goniometeranordnungen konstruiert, die das Justieren der Multilayereinheit sowie des TXRF-Teils der Anlage erheblich erleichterten. Die Stabilität des Reflexes hat sich mit diesen Änderungen deutlich verbessert. Ebenso wurde es erheblich einfacher, den Reflex im Falle einer Dejustierung wiederzufinden. Der Ursprung des Ni-Problems konnte auf den Detektor lokalisiert werden.

Die Nanoliter-Applikationseinheit wurde so weit verbessert, dass das Ansteuern von definierten Punkten auf Quarzreflektoren möglich wurde. Dazu wurde eine Halterung angefertigt, die den Reflektor mittig unter der Spitze der Nanoliter-Applikationseinheit hält. Das flexible PTFE-Röhrchen erhielt eine Führung, wodurch eine zuverlässigere Justierung möglich wurde. Eine exakte Justierung erfordert allerdings noch immer viel Geduld und Fingerspitzengefühl und muss nach jedem Aufsaugen von Probenflüssigkeit erneut durchgeführt werden. Eine Reproduktionsmessung zeigte, dass das Aufbringen einer bestimmten Probenmenge reproduzierbar und unabhängig von der Position des Probenträgers ist. Das Ergebnis zeigt erstmalig, dass auch ohne internen Standard ausgezeichnete Reproduzierbarkeit erzielt werden kann, ein bedeutender Schritt für das Verfahren der TXRF.

Mit diesen Verbesserungen wurde das Pipettieren von Punktmustern in einer vertretbaren Genauigkeit möglich. Als Anwendungsbeispiel wurde die radiale Abhängigkeit der Zählrate des Spektrometers Atomika 8030C mit Hilfe von Punktmustern bestimmt. Ein weiteres Beispiel ist das Nachpipettieren der Punktmuster des Dekati PM10-Impaktors, womit eine Abschätzung des Geometriefaktors für eine nachfolgende Quantifikation möglich wurde.

Der Dekati PM10-Impaktor wurde in Betrieb genommen und getestet. Es wurden insgesamt 3 Serien von Proben hergestellt, auf welche vor oder nach der Aerosolsammlung Y als interner Standard aufpipettiert wurde. Die Proben wurden sowohl mit dem Spektrometer Atomika 8030C als auch mit der Low Power TXRF-Anlage gemessen und über die Geometriefaktoren quantitativ ausgewertet. Damit wurde gezeigt, dass eine quantitative Auswertung von Dekati PM10-Aerosolproben mit TXRF prinzipiell möglich ist. Da die Aerosolkonzentration in Luft nie konstant ist, sind auch die Samplings nicht reproduzierbar, weshalb eine Aussage über die Genauigkeit oder Zuverlässigkeit der Quantifikation nur schwer getroffen werden kann.

Im Vergleich der beiden Spektrometer zeichnet sich die Low Power TXRF-Anlage durch eine bessere Energieauflösung und bei richtiger Justierung fast hintergrundfreie Spektren aus. Die Nachweisgrenze des Low Power TXRF-Spektrometers liegt im Bereich von 10 pg für Rb bei einer Sensitivity von 10 bis 15 cps/ng.

Um die Genauigkeit der Quantifikation der Aerosolproben zu überprüfen, sollten diese auch mit anderen analytischen Messmethoden untersucht werden. Eine weitere Idee wäre, den internen Standard auf jeden einzelnen Punkt des Punktmusters aufzubringen. Damit wäre man unabhängig vom verwendeten Spektrometer, da kein Geometriefaktor zu bestimmen wäre. Mit einem Oberflächenscan, zum Beispiel mit  $\mu$ XRF, könnte man überprüfen, wie die Elemente in den einzelnen Punkten der Punktmuster verteilt sind bzw. wie homogen oder inhomogen die PM10-Proben sind, was ebenfalls für die Quantifikation sehr aufschlussreich sein könnte. Es sollten Samplings für verschiedene Sammelzeiten verglichen werden und über die Nachweisgrenzen die ideale Sammeldauer bestimmt werden, die nur wenige Stunden betragen sollte. Die Untersuchung der Aerosolproben in einem Elektronenmikroskop kann Aufschlüsse über die Größe der Partikel in den einzelnen Impaktorstufen geben, womit auch Aussagen über das „bounce-off“ der Aerosolteilchen getroffen werden können.

# A. Anhang

## A.1 NIST 1643e-Zertifikat



National Institute of Standards & Technology

### Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1643e

Trace Elements in Water

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating methods used in the determination of trace elements in fresh water. SRM 1643e consists of approximately 250 mL of acidified water in a polyethylene bottle, which is sealed in an aluminized plastic bag to maintain stability. SRM 1643e simulates the elemental composition of fresh water. Nitric acid is present at a concentration of approximately 0.8 mol/L to stabilize the trace elements.

The certified values for 29 elements in SRM 1643e are listed in Table 1. All values are reported both as mass fractions ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) and as mass concentrations ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) [1].

The certified values are the average of the gravimetrically prepared value and a value determined by either inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) or inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The expanded uncertainty for each certified value is calculated as

$$U = k u_c$$

where  $k$  is the coverage factor for a 95 % confidence interval and  $u_c$  is the combined standard uncertainty calculated according to the ISO/NIST Guides [2]. The value of  $u_c$  is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of uncertainty components associated with the gravimetric preparation, the ICP-MS or ICP-OES determination, method bias [3], and stability.

**Expiration of Certification:** This certification of SRM 1643e is valid, within the measurement uncertainties specified, until **31 March 2012**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate. This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or modified.

**Maintenance of SRM Certification:** NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certification, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet) will facilitate notification.

Coordination of the NIST technical measurements was under the direction of T.A. Butler and G.C. Turk of the NIST Analytical Chemistry Division. The ICP-MS analyses were performed by T.A. Butler, L.L. Yu, and G.C. Turk. The ICP-OES analyses were performed by T.A. Butler and G.C. Turk.

Statistical analysis of the experimental data was performed by S.D. Leigh and D.D. Leber of the NIST Statistical Engineering Division.

The support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.

Willie E. May, Chief  
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899  
Certificate Issue Date: 16 March 2004

John Rumble, Jr., Chief  
Measurement Services Division

Abbildung A.1: Zertifikat der NIST1643e-Standardlösung, Seite 1

Table 1. Certified Values, Expanded Uncertainties, and Coverage Factors for Trace Elements in SRM 1643e

Element	Mass Fraction ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			Mass Concentration ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )			<i>k</i>
	Value	±	U	Value	±	U	
Aluminum	138.33	±	8.4	141.8	±	8.6	3.2
Antimony	56.88	±	0.60	58.30	±	0.61	2.0
Arsenic	58.98	±	0.70	60.45	±	0.72	2.0
Barium	531.0	±	5.6	544.2	±	5.8	2.0
Beryllium	13.64	±	0.16	13.98	±	0.17	2.0
Bismuth	13.75	±	0.15	14.09	±	0.15	2.0
Boron	154.0	±	3.8	157.9	±	3.9	2.4
Cadmium	6.408	±	0.071	6.568	±	0.073	2.0
Calcium	31 500	±	1 100	32 300	±	1 100	2.8
Chromium	19.90	±	0.23	20.40	±	0.24	2.0
Cobalt	26.40	±	0.32	27.06	±	0.32	2.0
Copper	22.20	±	0.31	22.76	±	0.31	2.1
Iron	95.7	±	1.4	98.1	±	1.4	2.0
Lead	19.15	±	0.20	19.63	±	0.21	2.0
Lithium	17.0	±	1.7	17.4	±	1.7	3.2
Magnesium	7 841	±	96	8 037	±	98	2.0
Manganese	38.02	±	0.44	38.97	±	0.45	2.0
Molybdenum	118.5	±	1.3	121.4	±	1.3	2.0
Nickel	60.89	±	0.67	62.41	±	0.69	2.0
Potassium	1 984	±	29	2 034	±	29	2.1
Rubidium	13.80	±	0.17	14.14	±	0.18	2.0
Selenium	11.68	±	0.13	11.97	±	0.14	2.0
Silver	1.036	±	0.073	1.062	±	0.075	3.2
Sodium	20 230	±	250	20 740	±	260	2.0
Strontium	315.2	±	3.5	323.1	±	3.6	2.0
Tellurium	1.07	±	0.11	1.09	±	0.11	3.2
Thallium	7.263	±	0.094	7.445	±	0.096	2.0
Vanadium	36.93	±	0.57	37.86	±	0.59	2.1
Zinc	76.5	±	2.1	78.5	±	2.2	2.6

**Preparation of Material:** SRM 1643e was prepared at NIST using only high purity reagents. The containers were acid cleaned before use. In the preparation, a polyethylene cylindrical tank was filled with deionized water and sufficient nitric acid to make the solution approximately 0.8 mol/L. Known masses of the matrix elements (sodium, potassium, calcium, and magnesium) were added to the tank solution as solutions prepared from the same primary materials used to prepare the SRM 3100 Series of Single Element Solutions. Known masses of the other elements were then added to the tank solution using weighed aliquots of the SRM 3100 Series. The final total mass of the tank solution was determined, allowing calculation of the gravimetrically prepared mass fraction for each element. Mass concentrations were calculated using the measured density of 1.025 g/mL. After mixing thoroughly, the solution was transferred to clean 250-milliliter polyethylene bottles.

#### INSTRUCTIONS FOR USE

**Precautions:** The SRM should be shaken before use because of possible water condensation. To prevent possible contamination of the SRM, **DO NOT** insert pipettes into the bottle. Samples should be decanted at a room temperature of 17 °C to 27 °C. After use, the bottle should be recapped tightly and returned to the aluminized plastic bag, which should be folded and sealed with sealing tape. This safeguard will protect the SRM from possible environmental contamination and long-term evaporation.

The accuracy of trace element determinations, especially at the  $\mu\text{g}/\text{L}$  level, is limited by contamination. Apparatus should be scrupulously cleaned and only high purity reagents employed. Sampling and manipulations, such as

## A.2 Technische Zeichnungen

Alle Angaben in mm.

### A.2.1 Nanoliter-Applikationseinheit

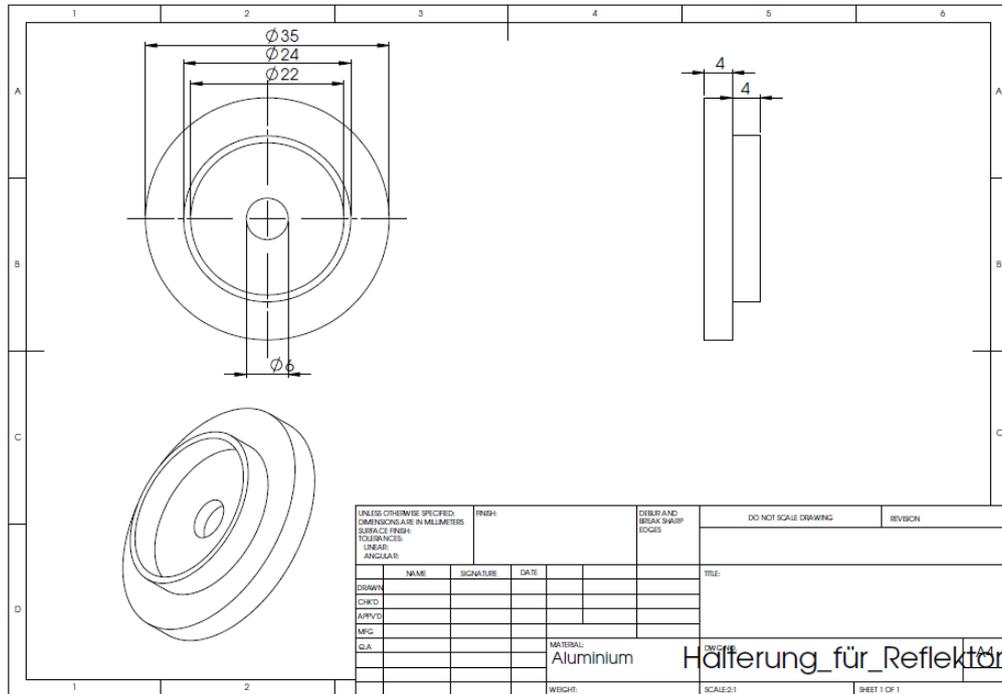


Abbildung A.3: Probenträgerhalterung

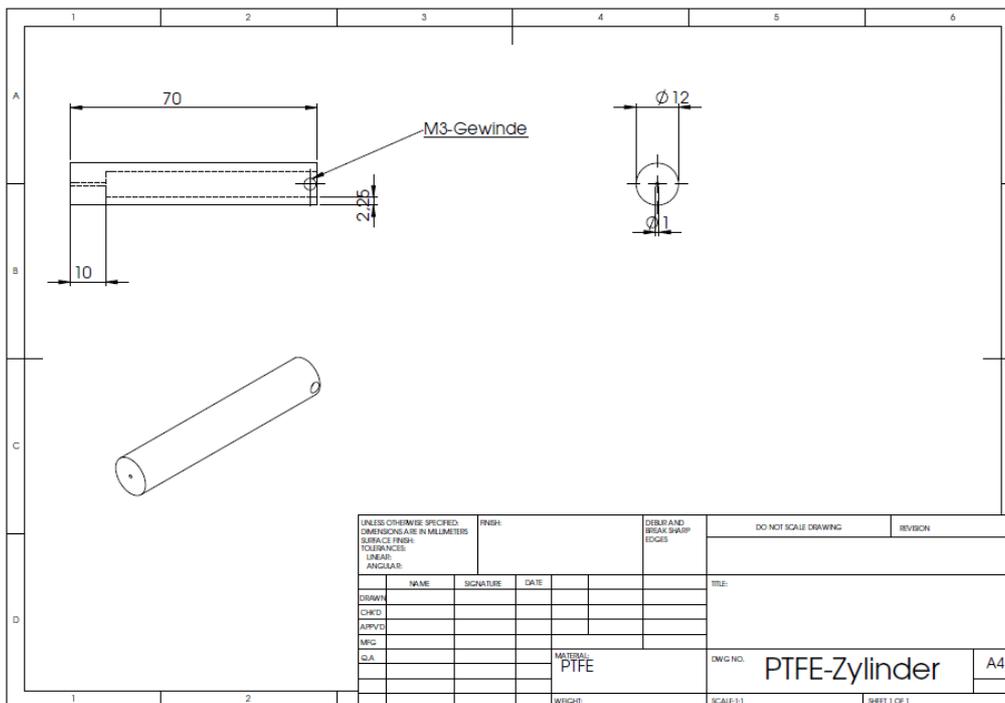


Abbildung A.4: Führungszylinder

## A.2.2 ML-Goniometer

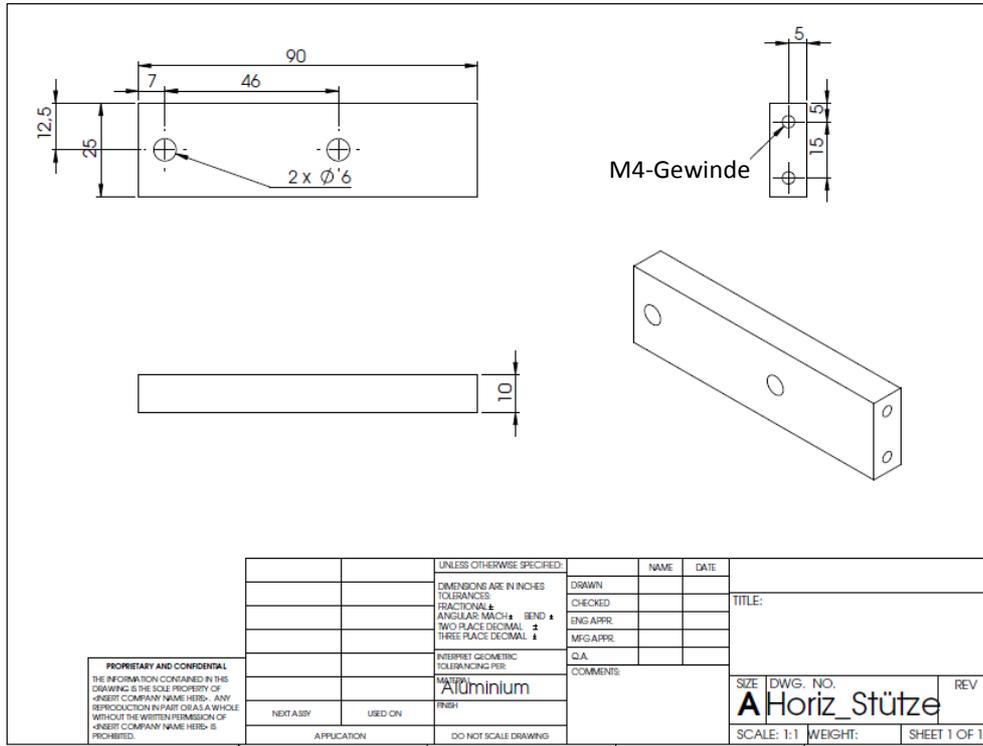


Abbildung A.5: horizontale Stütze

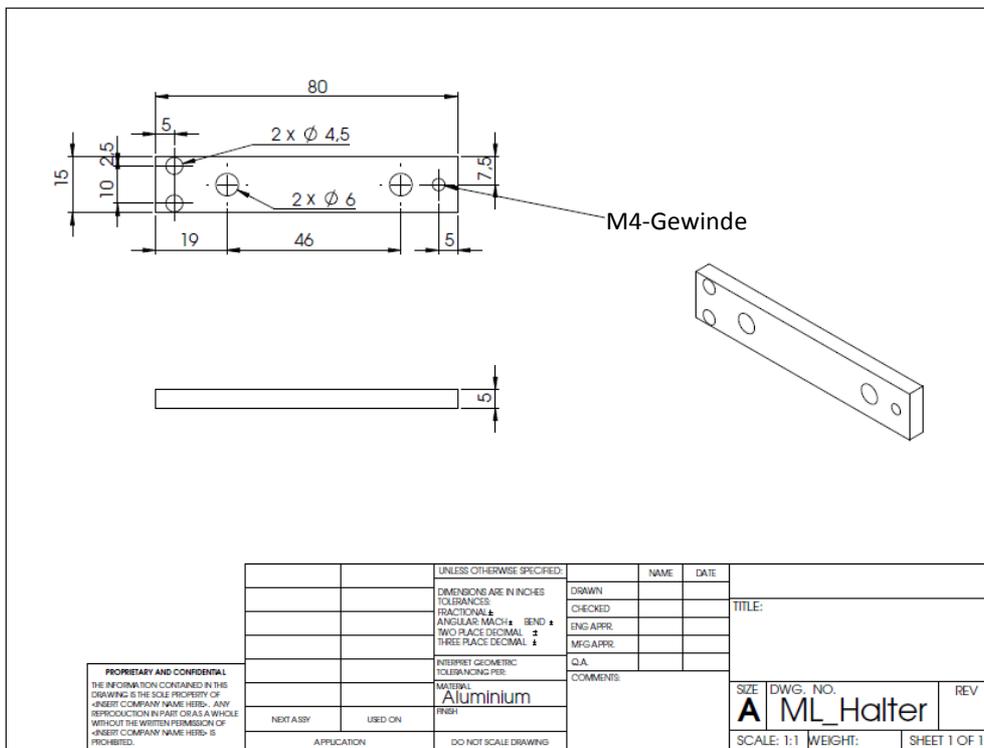


Abbildung A.6: Multilayer-Halterung

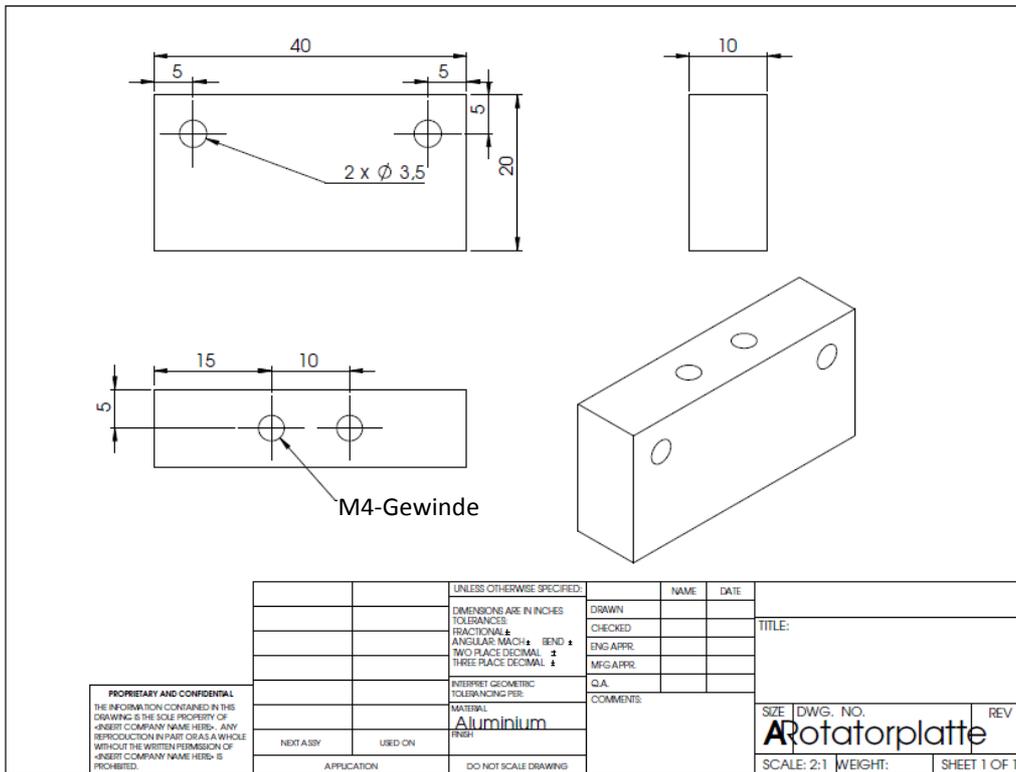


Abbildung A.7: Rotatorplatte

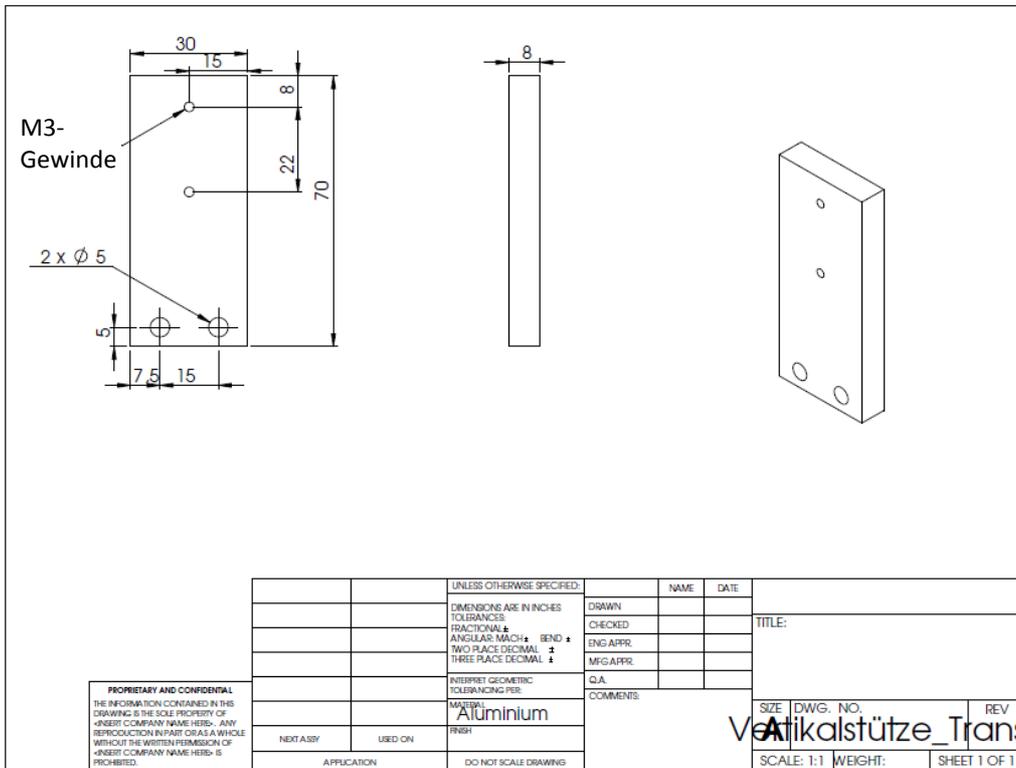


Abbildung A.8: Vertikalstütze für Translator

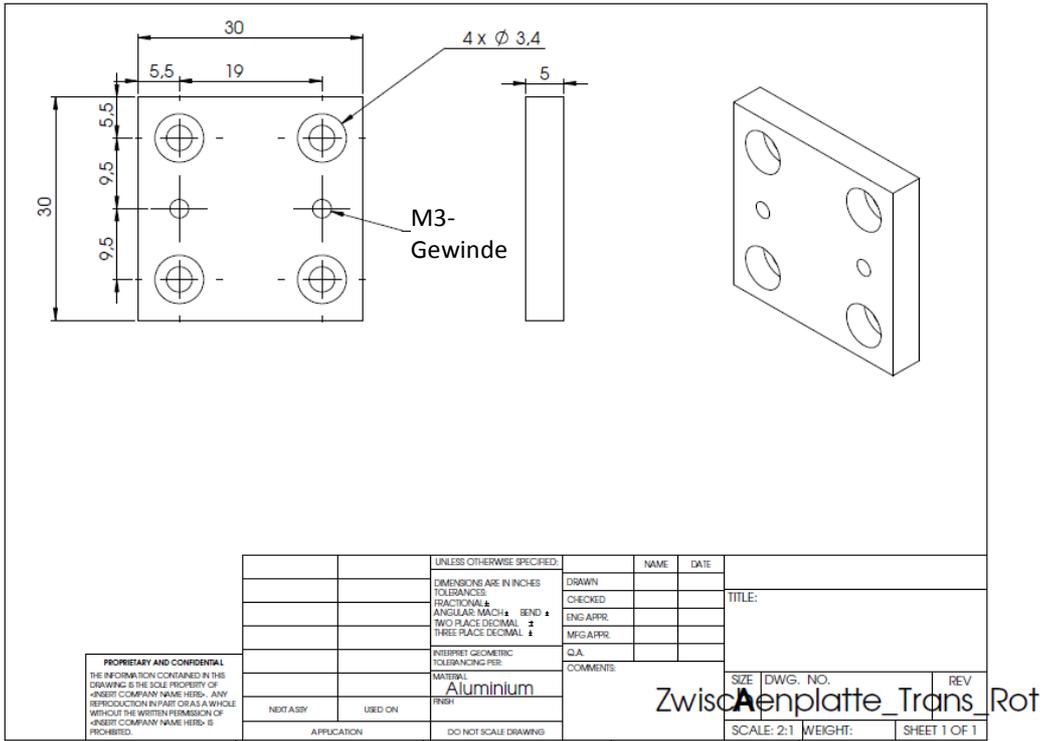


Abbildung A.9: Zwischenplatte Translator - Rotator

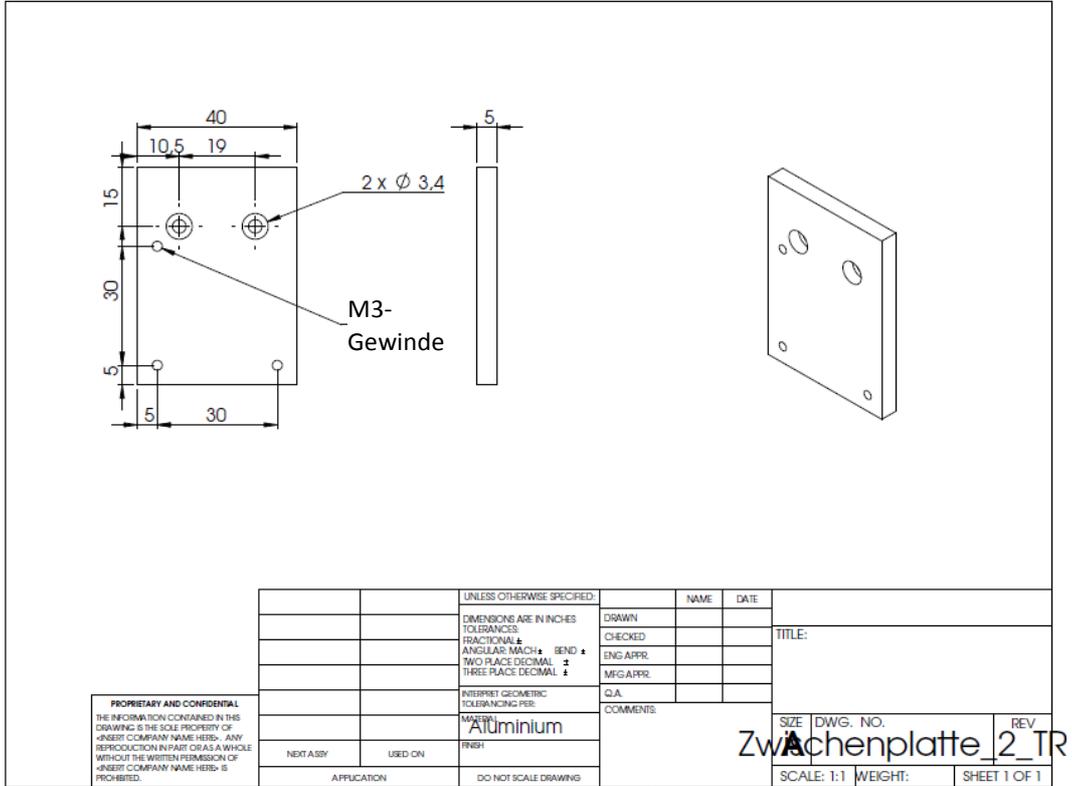


Abbildung A. 10: Zwischenplatte 2

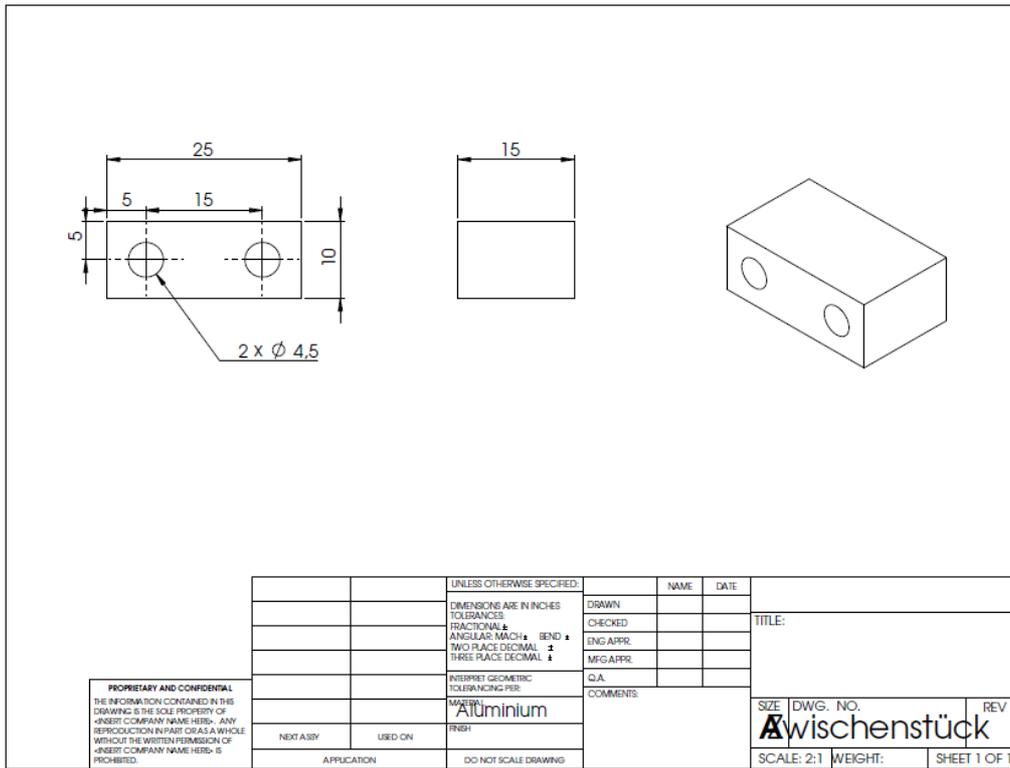


Abbildung A.11: Zwischenstück für horizontale Stütze

### A.2.3 TXRF-Goniometer

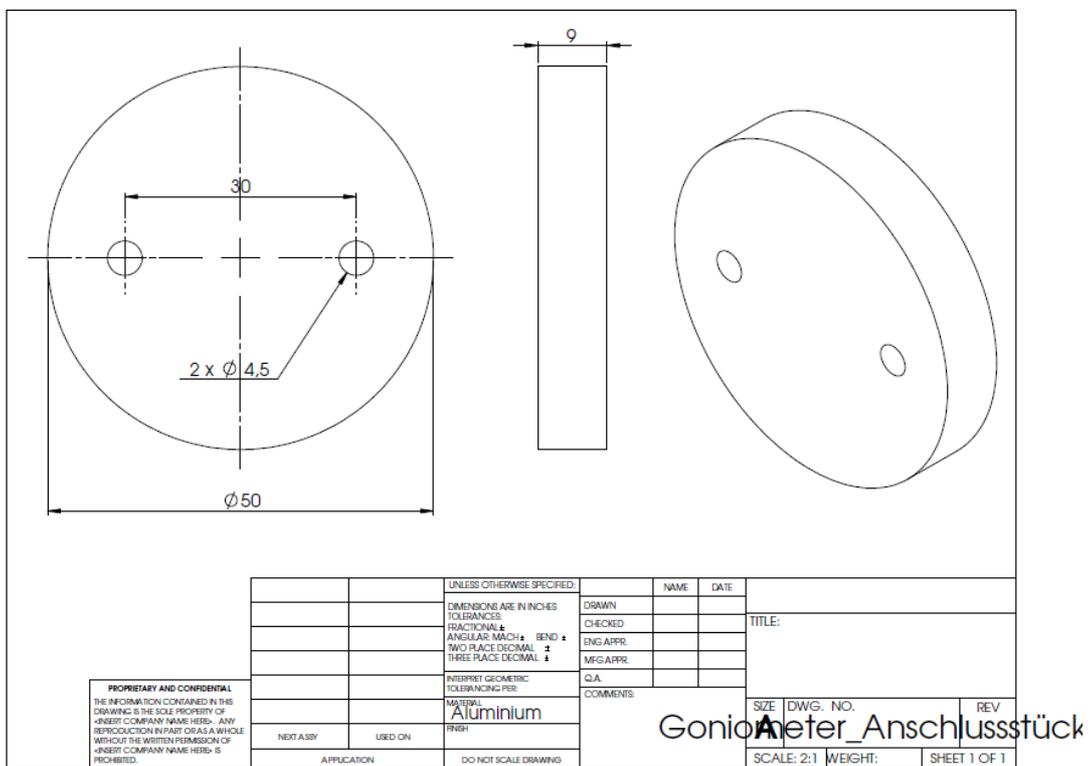


Abbildung A.12: Anschlussstück für Goniometer

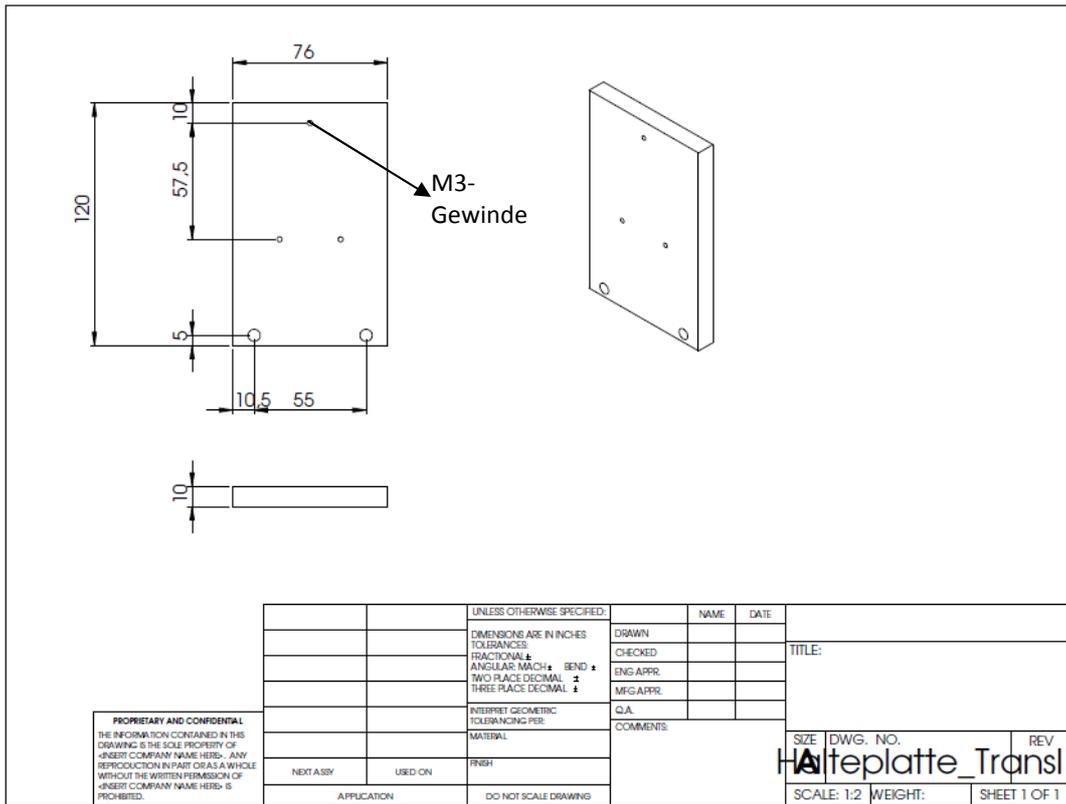


Abbildung A.13: Halteplatte für Translator

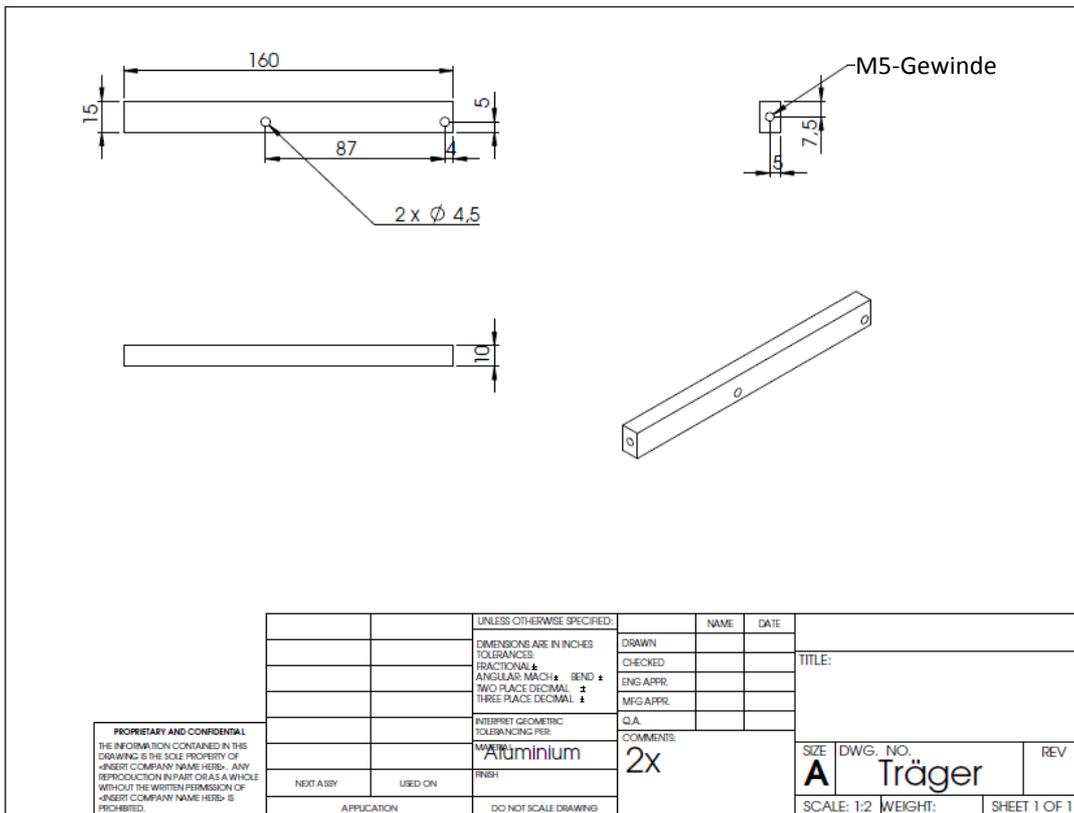


Abbildung A.14: Träger

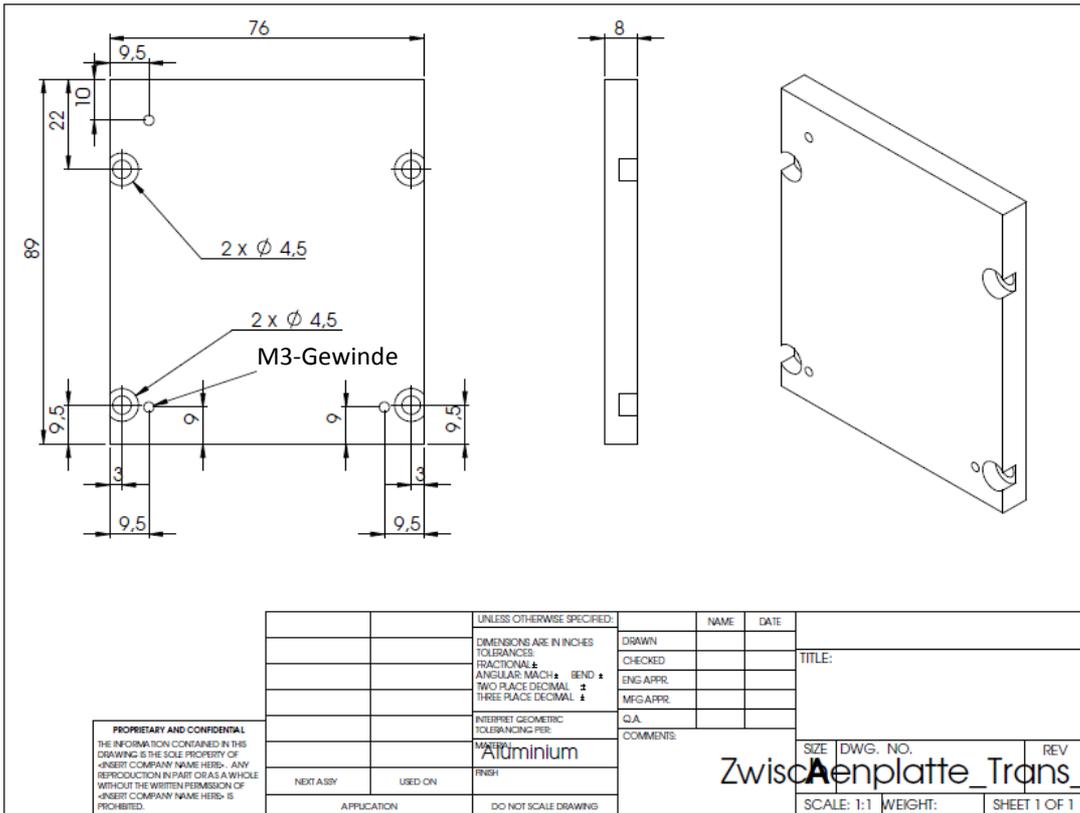


Abbildung A.15: Zwischenplatte Translator – Rotator

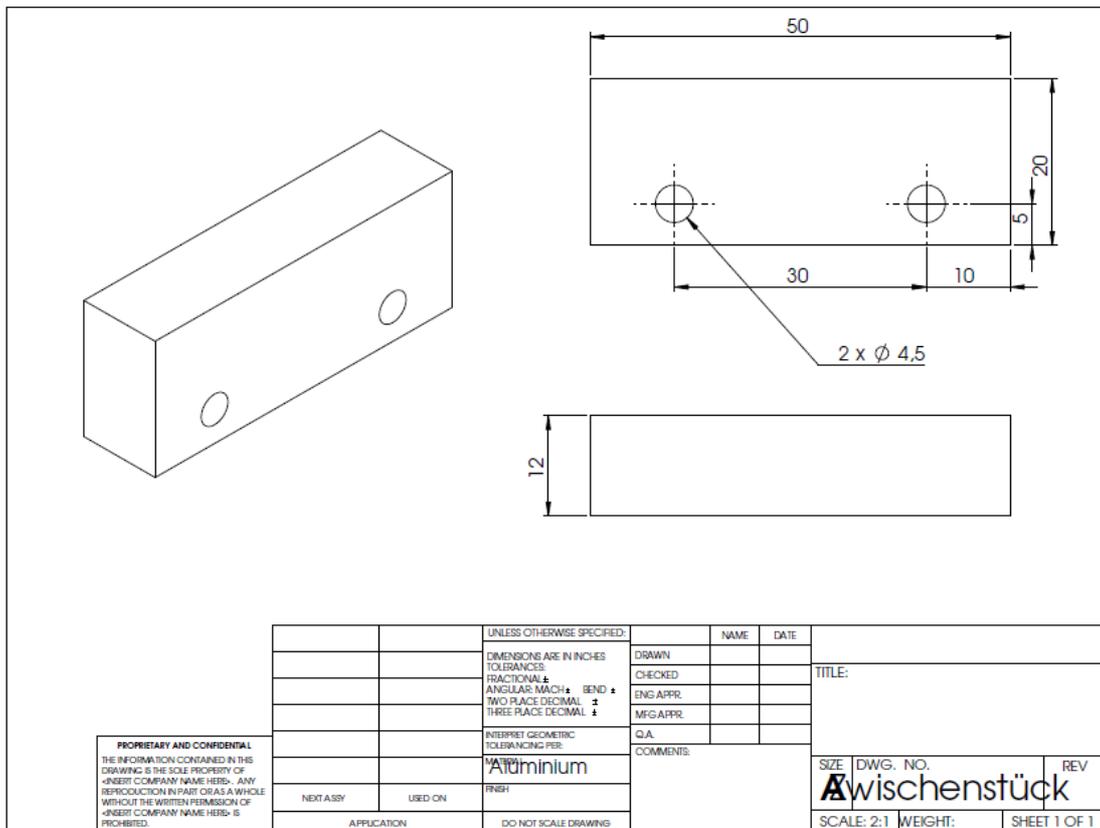


Abbildung A.16: Zwischenstück

## Literaturverzeichnis

- [1] Mantler M.: *Physikalische Analytik: Photonenspektrometrie*. Vorlesungsskriptum, TU Wien. Version 2004.
- [2] Demtröder W.: *Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle und Festkörper*. 3. Auflage. Springer, 2005. ISBN 3-540-21473-9
- [3] Klockenkämper R.: *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*. John Wiley & Sons, 1997. ISBN 0-471-30524-3
- [4] Wobrauschek P.: *Total reflection x-ray fluorescence analysis – a review*. X-ray Spectrom., **36** 289-300 (2007).
- [5] Faber M., Leeb H.: *Atom- und Molekülphysik*. Vorlesungsskriptum. TU Wien, WS 2007/08.
- [6] Strelt C., Poljanc K.: *Strahlenphysik*. Vorlesungsunterlagen. TU Wien, SS 2010.
- [7] Universität Göttingen: <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/6639> (29.01.2012)
- [8] Krieger H.: *Grundlagen der Strahlungsphysik und des Strahlenschutzes*. 3. Auflage. Vieweg + Teubner, 2009. ISBN 978-3-8348-0801-1
- [9] Wobrauschek P.: *Methods of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis*. Vorlesungsskriptum. TU Wien, SS 2010.
- [10] Felling C.: *Realisierung und Entwicklung einer Low Power TXRF-Einheit*. Diplomarbeit. TU Wien, 2010.
- [11] PNDetector: [http://www.pndetector.de/documents/Brox\\_spreads\\_A4-pub.pdf](http://www.pndetector.de/documents/Brox_spreads_A4-pub.pdf) (29.01.2012)
- [12] Universität Siegen: <http://www.fkp-siegen.de/Praktikum/XRF-Lab.pdf> (29.01.2012)
- [13] Politecnica di Milano: <http://home.dei.polimi.it/longoni/xrfart/detect.htm> (29.01.2012)
- [14] AXIL: <http://www.iaea.org/OurWork/ST/NA/NAAL/pci/ins/xrf/pciXRFdown.php> (29.01.2012)
- [15] Janssens K., van Grieken R.: *X-Ray Based Methods of Analysis*. In: *Comprehensive Analytical Chemistry XLII*, Chapter 4. Elsevier, 2004.
- [16] Decon 90: <http://www.decon.co.uk/german/decon90.asp> (29.01.2012)
- [17] SERVA:  
[http://www.serva.de/enDE/ProductDetails/898\\_35130\\_Silicone\\_solution\\_SERVA\\_for\\_siliconizing\\_glass\\_and\\_metal\\_in\\_isopropanol.html](http://www.serva.de/enDE/ProductDetails/898_35130_Silicone_solution_SERVA_for_siliconizing_glass_and_metal_in_isopropanol.html) (08.08.2011)
- [18] Oxford Instruments: <http://www.oxford-instruments.com/products/xray-tubes/packaged-xray-tubes/Pages/packaged-xray-tubes.aspx> (08.08.2011)
- [19] KETEK: <http://www.ketek.net/products/axas-systems/axas-m.html> (08.08.2011)
- [20] Matsusada: <http://www.matsusada.com> (28.01.2012)
- [21] Pemmer B.: *Studien zur Quantifizierung: In vivo energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse von Blei im menschlichen Knochen*. Diplomarbeit. TU Wien, 2007.
- [22] ITEM:  
<http://www.item24.de/produkte/produktkatalog/produktdetails/products/konstruktionsprofil-8/profil-8-40x40-e-natur-7000009.html> (28.01.2012)
- [23] CAMECA: <http://www.cameca.com/> (28.01.2012)
- [24] Atomika 8030C: *Operation Manual*. Atomika Instruments GmbH, 2001.
- [25] Atomika 8030C: *Service Manual*. Atomika Instruments GmbH, 2001.
- [26] World Precision Instruments (WPI):  
<http://www.wpi-europe.com/en/products/microinjection/ump2.shtml> (29.01.2012)
- [27] SGE Analytical Science: <http://www.sge.com/products/syringes/manual-syringes/0.5ul-100ml-syringe-locator> (29.01.2012)

- [28] Stadlbauer F.: *Entwicklung und Realisierung einer computergestützten Nanoliter-Applikationseinheit zur exakten Positionierung von reproduzierbaren Flüssigkeitsvolumina auf Probenträgern für die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse*. Diplomarbeit. TU Wien, 2010.
- [29] LabVIEW: <http://www.ni.com/labview/> (28.01.2012)
- [30] Dekati: <http://dekati.com/cms/pm10> (08.08.2011)
- [31] ZS Zambelli:  
[http://www.zszambelli.com/prodotti.php?id\\_categoria=78&nome=IndoorAreaSampling](http://www.zszambelli.com/prodotti.php?id_categoria=78&nome=IndoorAreaSampling) (08.08.2011)
- [32] Whatman: <http://www.whatman.com/GlassMicrofiberBinderFree.aspx> (28.01.2012)
- [33] PANalytical: <http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=259> (28.01.2012)
- [34] Injuk J., van Grieken R.: *Optimisation of total-reflection X-ray fluorescence for aerosol analysis*. Spectrochimica Acta Part B **50** (1995) 1787-1803.
- [35] MERCK certiPUR:  
[http://www.merck-chemicals.de/icp-multi-element-standards/c\\_XSub.s1Ot14AAAEvl9I49iBr?PageNumber=p1](http://www.merck-chemicals.de/icp-multi-element-standards/c_XSub.s1Ot14AAAEvl9I49iBr?PageNumber=p1) (28.01.2012)
- [36] Prost J.: *Charakterisierung einer Low Power TXRF-Anlage*. Projektarbeit. TU Wien, 2010.
- [37] Spectrascan: <http://teknolab.se/spectrascan/> (28.01.2012)
- [38] NIST1643e: [https://www-s.nist.gov/srmors/view\\_detail.cfm?srm=1643E](https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=1643E) (29.01.2012)
- [39] Horntich C.: *Characterization of the influence of the sample shape on accuracy, statistics and reproducibility in TXRF analysis of semiconductor surfaces*. Dissertation. TU Wien, 2012.
- [40] Ebert M et al.: *Examination of clean room aerosol particle composition by total reflection x-ray fluorescence analysis and electron probe microanalysis*. Spectrochimica Acta B **52** (1997) 967-975.