

Inhaltsverzeichnis

Vorwort *XIII*

1 Einführung 1

- 2 Grundlagen der Röntgenspektroskopie 7
 - 2.1 Analytische Leistungsfähigkeit 7
 - 2.2 Röntgenstrahlung und deren Wechselwirkung 12
 - 2.2.1 Anteile eines Röntgenspektrums 12
 - 2.2.2 Intensität der charakteristischen Strahlung 14
 - 2.2.3 Nomenklatur der Röntgenlinien 16
 - 2.2.4 Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit Materie 17
 - 2.2.5 Erfassung der Röntgenspektren 20
 - 2.3 Die Entwicklung der Röntgenspektroskopie 21
 - 2.4 Durchführung einer Analyse 26
 - 2.4.1 Analysenverfahren 26
 - 2.4.2 Ablauf einer Analyse 27

3 Probenpräparation 31

- 3.1 Ziele der Probenpräparation 31
- 3.2 Präparationstechniken 33
 - 3.2.1 Präparationstechniken für feste Proben 33
 - 3.2.2 Ausdringtiefe 33
 - 3.2.3 Kontaminationen 37
 - 3.2.4 Homogenität 38
- 3.3 Präparation kompakter und homogener Materialien 38
 - 3.3.1 Metalle 38
 - 3.3.2 Gläser 40
 - 3.4 Kleinteilige Materialien 41
 - 3.4.1 Mahlen von kleinteiligen Materialien 41
 - 3.4.2 Aufbereitung der Messprobe durch Schüttung 43
 - 3.4.3 Aufbereitung der Messprobe durch Pressen 45
 - 3.4.4 Aufbereitung der Messprobe durch Schmelzaufschluss 48
 - 3.5 Flüssige Proben 54

3.5.1	Direkte Messung von Flüssigkeiten	54
3.5.2	Spezielle Aufbereitungsprozeduren für flüssige Proben	56
3.6	Biologische Materialien	56
3.7	Stäube und Aerosole	57
4	Gerätetypen für die Röntgenfluoreszenzanalyse	59
4.1	Genereller Aufbau eines Röntgenspektrometers	59
4.2	Vergleich von wellenlängen- und energiedispersiven Gerätesystemen	61
4.2.1	Spektrenerfassung	62
4.2.2	Auflösung	63
4.2.3	Zählratenverträglichkeit	68
4.2.4	Lichtstärke	73
4.2.5	Spektrenartefakte	74
4.2.6	Mechanischer Aufwand und Betriebskosten	77
4.3	Geräteklassen	77
4.3.1	Handheld-Geräte	78
4.3.2	Transportable Geräte	80
4.3.3	Energiedispersive Spektrometer	80
4.3.4	Wellenlängendiffusitive Spektrometer	82
4.3.5	Sonderformen von Röntgenspektrometern	84
4.4	Kommerziell verfügbare Gerätetypen	94
5	Messung und Auswertung von Röntgenspektren	97
5.1	Informationsgehalt der Spektren	97
5.2	Schritte bei der Durchführung der Messungen	100
5.3	Auswahl der Messbedingungen	101
5.3.1	Optimierungskriterien für die Messung	101
5.3.2	Röhrenparameter	101
5.3.3	Röntgenlinie	107
5.4	Bestimmung der Peakintensität	109
5.4.1	Intensitätsangaben	109
5.4.2	Berücksichtigung von Peaküberlagerungen	110
5.4.3	Spektraler Untergrund	112
5.5	Quantifizierungsmodelle	114
5.5.1	Generelle Bemerkungen	114
5.5.2	Konventionelle Kalibiermodelle	116
5.5.3	Fundamentalparametermodelle	119
5.5.4	Hochgenaue Quantifizierung durch Rekonstitution	121
5.5.5	Bewertung einer Analysemethode	122
5.5.6	Vergleich der Quantifizierungsmodelle	125
5.5.7	Verfügbare Referenzmaterialien	127
5.5.8	Erreichbare Genauigkeiten	128
5.6	Schichtcharakterisierungen	131
5.6.1	Generelle Form der Kalibrierkurven	131

5.6.2	Randbedingungen für die Schichtanalytik	133
5.6.3	Quantifizierungsmodelle der Schichtanalytik	135
5.7	Chemometrische Methoden zur Materialcharakterisierung	136
5.7.1	Positive Materialidentifikation durch Spektrenvergleich	137
5.7.2	Phasenanalyse	137
5.8	Erstellung einer Applikation	139
5.8.1	Analyse unbekannter Probenqualitäten	139
5.8.2	Wiederholte Analysen an bekannten Probenqualitäten	140
6	Analysefehler	143
6.1	Generelle Betrachtungen	143
6.1.1	Präzision einer Messung	145
6.1.2	Stabilität einer Messung	147
6.1.3	Präzision und Prozessfähigkeit	148
6.1.4	Richtigkeit des Ergebnisses	150
6.2	Fehlerarten	150
6.2.1	Zufällige Fehler	151
6.2.2	Systematische Fehler	152
6.3	Berücksichtigung systematischer Fehler	153
6.3.1	Konzept der Messunsicherheiten	153
6.3.2	Fehlerfortpflanzung	155
6.3.3	Bestimmung der Messunsicherheiten	155
6.4	Fehlerangaben	158
7	Weitere Elementanalysemethoden	161
7.1	Übersicht	161
7.2	Atomabsorptionsspektroskopie	162
7.3	Optische Emissionsspektroskopie	163
7.3.1	Anregung mit einer Funkenentladung	164
7.3.2	Anregung in einem induktiv gekoppelten Plasma	165
7.4	Massenspektroskopie	166
7.5	Röntgenspektroskopie mit Teilchenanregung	167
7.6	Vergleich der Methoden	168
8	Strahlenschutz	171
8.1	Physikalische Grundlagen	171
8.2	Wirkungen ionisierender Strahlung auf menschliches Gewebe	172
8.3	Natürliche Strahlenbelastungen	174
8.4	Strahlenschutztechnische Regelungen	175
8.4.1	Gesetzliche Regelungen	175
8.4.2	Instrumentelle Strahlenschutzmaßnahmen	176
8.4.3	Strukturelle Strahlenschutzmaßnahmen	178
9	Analyse homogener Festproben	181
9.1	Eisenlegierungen	182

9.1.1	Analytische Aufgabenstellung und Probenpräparation	182
9.1.2	Analyse von Roh- und Gusseisen	182
9.1.3	Analyse von niedriglegiertem Stahl	183
9.1.4	Analyse von hochlegierten Stählen	185
9.2	Nickel-Eisen-Cobalt-Legierungen	187
9.3	Kupferlegierungen	187
9.3.1	Analytische Aufgabenstellung	187
9.3.2	Analyse von kompakten Proben	187
9.3.3	Analyse von gelösten Proben	188
9.4	Aluminiumlegierungen	189
9.5	Sondermetalle	190
9.5.1	Refraktärmetalle	190
9.5.2	Lötlegierungen	192
9.6	Edelmetalle	194
9.6.1	Analyse von Edelmetallschmuck	194
9.6.2	Analyse von Reinstelementen	197
9.7	Gläser	199
9.7.1	Analytische Aufgabenstellung	199
9.7.2	Probenpräparation	200
9.7.3	Messtechnik	202
9.7.4	Erreichbare Genauigkeiten	202
9.8	Kunststoffe	203
9.8.1	Analytische Aufgabenstellung	203
9.8.2	Probenpräparation	204
9.8.3	Eingesetzte Messtechnik	205
9.8.4	Erreichbare Analysegenauigkeiten	205
9.9	Abriebanalyse	206
10	Analyse pulverförmiger Proben	209
10.1	Geologische Proben	209
10.1.1	Analytische Aufgabenstellung	209
10.1.2	Probenpräparation	210
10.1.3	Messtechnik	211
10.1.4	Nachweisgrenzen und Richtigkeit	211
10.2	Erze	212
10.2.1	Analytische Aufgabenstellung	212
10.2.2	Eisenerze	213
10.2.3	Mangan-, Cobalt-, Nickel-, Kupfer-, Zink- und Bleierze	214
10.2.4	Bauxit	215
10.2.5	Erze von Edelmetallen und seltenen Erden	216
10.3	Böden und Klärschlämme	217
10.3.1	Analytische Aufgabenstellung	217
10.3.2	Probenpräparation	218
10.3.3	Messtechnik und analytische Leistungsfähigkeit	219
10.4	Quarzsand	220

10.5	Zement	220
10.5.1	Analytische Aufgabenstellung	220
10.5.2	Probenpräparation	222
10.5.3	Messtechnik	222
10.5.4	Analytische Leistungsfähigkeit	223
10.5.5	Bestimmung von Freikalk in Klinker	224
10.6	Kohle und Koks	225
10.6.1	Analytische Aufgabenstellung	225
10.6.2	Probenpräparation	226
10.6.3	Messtechnik und analytische Leistungsfähigkeit	226
10.7	Ferrolegierungen	227
10.7.1	Analytische Aufgabenstellung	227
10.7.2	Probenpräparation	228
10.7.3	Analysetechnik	232
10.7.4	Analytische Leistungsfähigkeit	232
10.8	Schlacken	232
10.8.1	Analytische Aufgabenstellung	232
10.8.2	Probenpräparation	233
10.8.3	Messtechnik und Analysegenauigkeit	234
10.9	Keramik und Feuerfestmaterialien	235
10.9.1	Analytische Aufgabenstellung	235
10.9.2	Probenpräparation	236
10.9.3	Messtechnik und analytische Leistungsfähigkeit	236
10.10	Stäube	237
10.10.1	Analytische Aufgabenstellung und Staubsammlung	237
10.10.2	Messung	240
10.11	Nahrungsmittel	241
10.11.1	Analytische Aufgabenstellung	241
10.11.2	Überwachung von Tierfutter	242
10.11.3	Kontrolle von Kindernahrung	243
10.12	Pharmaka	243
10.12.1	Analytische Aufgabenstellung	243
10.12.2	Probenpräparation und Analysemethode	244
10.13	Sekundärbrennstoffe	245
10.13.1	Analytische Aufgabenstellung	245
10.13.2	Probenpräparation	246
10.13.3	Gerätetechnik und Messbedingungen	249
10.13.4	Messunsicherheiten bei der Analyse fester Sekundärrohstoffe	250
10.13.5	Messunsicherheiten bei der Analyse flüssiger Sekundärrohstoffe	252
11	Analyse von Flüssigkeiten	253
11.1	Multielementanalyse an Flüssigkeiten	254
11.1.1	Analytische Aufgabenstellung	254
11.1.2	Probenpräparation	254
11.1.3	Messtechnik	254

11.1.4	Quantifizierung	255
11.2	Kraftstoffe und Öle	255
11.2.1	Analyse von toxischen Elementen in Kraftstoffen	256
11.2.2	Bestimmung von Additiven in Schmierölen	259
11.2.3	Bestimmung von Abriebstoffen in gebrauchten Schmierstoffen	260
11.3	Spurenanalytik in Flüssigkeiten	262
11.3.1	Analytische Aufgabenstellung	262
11.3.2	Präparation durch Eintrocknen	262
11.3.3	Quantifizierung	264
11.4	Spezielle Präparation von Flüssigkeitsproben	265
11.4.1	Bestimmung leichter Elemente in Flüssigkeiten	265
11.4.2	Anreicherung durch Absorption und Komplexbildung	266
12	Spurenanalyse mit Totalreflexion	269
12.1	Besonderheiten der Totalreflexionsröntgenfluoreszenz	269
12.2	Probenpräparation für die Totalreflexionsröntgenfluoreszenz	271
12.3	Auswertung der Spektren	273
12.3.1	Spektrenaufbereitung und Quantifizierung	273
12.3.2	Bedingungen für die Vernachlässigung der Matrixwechselwirkung	275
12.3.3	Nachweisgrenzen	277
12.4	Typische Applikationen der TXRF	277
12.4.1	Analyse von wässrigen Lösungen	277
12.4.2	Analyse kleinstter Probenmengen	281
12.4.3	Spurenelementanalyse an menschlichen Organen	284
12.4.4	Spurenanalyse von anorganischen und organischen Chemikalien	287
12.4.5	Analysen in der Halbleiterelektronik	288
13	Inhomogene Proben	291
13.1	Messmodi	291
13.2	Gerätetechnische Anforderungen	292
13.3	Datenaufbereitung	294
14	Schichtanalytik	297
14.1	Analytische Aufgabenstellung	297
14.2	Probenbehandlung	298
14.3	Messtechnik	299
14.4	Analysenbeispiele für Schichtsysteme	300
14.4.1	Monoschichten – Emissionsmodus	301
14.4.2	Monoschichten – Absorptionsmodus	304
14.4.3	Monoschichten – Relativmodus	305
14.4.4	Charakterisierung von ultradünnen Schichten	307
14.4.5	Mehrschichtsysteme	308
14.4.6	Proben mit unbekannten Schichtsystemen	310

15	Punktanalysen	317
15.1	Partikelanalyse	317
15.1.1	Analytische Aufgabenstellung	317
15.1.2	Probenpräparation	318
15.1.3	Analysetechnik	318
15.1.4	Applikationsbeispiel – Abriebteilchen in einem Altöl	319
15.2	Chemometrische Identifizierung von Glaspartikeln	320
15.3	Identifizierung von Einschlüssen	322
15.4	Materialidentifizierung mit Handheld-Geräten	323
15.4.1	Analytische Aufgabenstellungen	323
15.4.2	Analysetechnik	324
15.4.3	Probenpräparation	324
15.4.4	Messbedingungen	325
15.4.5	Analysegenauigkeit	325
15.4.6	Applikationsbeispiele	325
15.5	Bestimmung toxischer Elemente in Konsumgütern – Restriction-of-hazardous-substances-Überwachung	328
15.5.1	Analytische Aufgabenstellung	328
15.5.2	Analysetechnik	329
15.5.3	Analysegenauigkeit	332
15.6	Toxische Elemente in Spielzeugen – Spielzeugverordnung	332
15.6.1	Analytische Aufgabenstellung	332
15.6.2	Probenpräparation	333
15.6.3	Analysetechnik	334
16	Analyse von Elementverteilungen	335
16.1	Allgemeine Bemerkungen	335
16.2	Messbedingungen	336
16.3	Geologie	337
16.3.1	Probenqualitäten	337
16.3.2	Probenpräparation und -positionierung	337
16.3.3	Messungen an kompakten Gesteinsproben	338
16.3.4	Phasenanalysen an Gesteinsgemischen	345
16.3.5	Schliffe geologischer Proben	347
16.4	Elektronik	349
16.4.1	Probenpräparation	350
16.4.2	Analyse einer Leiterkarte	350
16.5	Archäometrische Untersuchungen	353
16.5.1	Analytische Fragestellungen	353
16.5.2	Geräteauswahl	355
16.5.3	Untersuchungen von Münzen	356
16.5.4	Pigmentuntersuchungen von Gemälden	360
16.6	Homogenitätstests	364
16.6.1	Analytische Aufgabenstellung	364
16.6.2	Homogenitätsuntersuchungen durch Verteilungsanalysen	365

16.6.3	Homogenitätsuntersuchungen durch Mehrpunktmessungen	366
17	Spezielle Anwendungen der Röntgenfluoreszenzanalyse	369
17.1	Kombinatorik und High-throughput-Screening	369
17.1.1	High-throughput-Screening	369
17.1.2	Kombinatorik in der Wirkstoffentwicklung	370
17.2	Chemometrische Spektrenauswertung	373
17.3	Speziationsanalysen	375
17.3.1	Analytische Aufgabenstellung	375
17.3.2	Gerätetechnik	376
17.3.3	Applikationsbeispiele	376
18	Prozesskontrolle und Automation	381
18.1	Generelle Zielstellungen	381
18.2	Offline- und Atline-Analytik	384
18.2.1	Analytik und Probenbereitstellung	384
18.2.2	Automatisierte Probenpräparation	386
18.3	Inline- und Online-Analytik	390
19	Qualitätsmanagement und Validierung	393
19.1	Motivation	393
19.2	Validierung	394
19.2.1	Kenngrößen	398
19.2.2	Messunsicherheit	398
Anhang A Tabellenwerk 403		
Anhang B Koordinaten einiger Lieferanten von Geräten und Präparationsbedarf 429		
Referenzen 433		
Grundlegende Literatur 433		
Wichtige Webseiten 434		
Gesetze und Normen, die für die Röntgenfluoreszenz von Bedeutung sind 436		
Literatur 442		
Stichwortverzeichnis 453		