

## Inhaltsverzeichnis

### Vorwort *XIII*

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Röntgenspektroskopie</b>	<b>7</b>
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
<b>3</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>31</b>
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
<b>4</b>	<b>Gerätetypen für die Röntgenfluoreszenzanalyse</b>	<b>59</b>
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	Wellenlängendispersive Spektrometer	82
4.3.5	Sonderformen von Röntgenspektrometern	84
4.4	Kommerziell verfügbare Gerätetypen	94
<b>5</b>	<b>Messung und Auswertung von Röntgenspektren</b>	<b>97</b>
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 Kalibriermodelle	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
<b>6</b>	<b>Analysefehler</b>	<b>143</b>
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
<b>7</b>	<b>Weitere Elementanalysemethoden</b>	<b>161</b>
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
<b>8</b>	<b>Strahlenschutz</b>	<b>171</b>
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
<b>9</b>	<b>Analyse homogener Festproben</b>	<b>181</b>
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
<b>10</b>	<b>Analyse pulverförmiger Proben</b>	<b>209</b>
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
<b>11</b>	<b>Analyse von Flüssigkeiten</b>	<b>253</b>
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
<b>12</b>	<b>Spurenanalyse mit Totalreflexion</b>	<b>269</b>
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 kleinster 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
<b>13</b>	<b>Inhomogene Proben</b>	<b>291</b>
13.1	Messmodi	291
13.2	Gerätetechnische Anforderungen	292
13.3	Datenaufbereitung	294
<b>14</b>	<b>Schichtanalytik</b>	<b>297</b>
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

<b>15</b>	<b>Punktanalysen</b>	<b>317</b>
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
<b>16</b>	<b>Analyse von Elementverteilungen</b>	<b>335</b>
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**