

## 1

## Einführung

Die Röntgenspektroskopie ist als Methode für die Elementanalytik bereits seit mehr als 70 Jahren bekannt und kann seit den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts als Routinemethode betrachtet werden, d. h. es existiert ein breites Geräteangebot und eine Reihe von Analyseaufgaben werden standardmäßig mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt, etwa bei der Charakterisierung von metallischen oder geologischen Materialien oder bei festen oder flüssigen Brennstoffen. Und das, obwohl inzwischen andere elementanalytische Methoden entwickelt wurden, wie z. B. die optische Emissionsspektroskopie mit Anregung sowohl durch Funken als auch durch induktiv gekoppelte Plasmen oder die Massenspektroskopie. Gründe für die nach wie vor hohe Bedeutung der Röntgenfluoreszenz sind die hohe erzielbare Präzision in einem breiten Konzentrationsbereich, der geringe Präparationsaufwand sowie die Automatisierbarkeit der Methode.

Besonders in den letzten 15–20 Jahren hat die RFA einen neuen Aufschwung erlebt und sich noch weitere Anwendungsgebiete erschlossen. Dazu gehören u. a. die Schichtanalytik und die ortsabhängige Analyse. Dies wurde durch die Verfügbarkeit neuer gerätetechnischer Komponenten möglich.

Das Vorhandensein von hochauflösenden energiedispersiven Detektoren mit einer guten Zählratenverträglichkeit gestattet nun auch Präzisionsmessungen mit energiedispersiven Spektrometern. Die mit diesen Detektoren mögliche simultane Erfassung eines breiten Energiebereichs aus einem großen Raumwinkel ermöglicht nicht nur kurze Messzeiten, sondern auch spezielle Anregungsgeometrien, mit denen höhere Empfindlichkeiten beim Spurennachweis erreicht werden oder auch die Fluoreszenzstrahlung von kleinen analysierten Flächen mit ausreichender Intensität erfasst werden kann.

Die Entwicklung verschiedenster Röntgenoptiken gestattet die Formung des anregenden Strahls und damit die Konzentration einer hohen Anregungsintensität auf kleine Probenflächen und eröffnet damit neue applikative Möglichkeiten für eine ortsaufgelöste Analytik.

Mit diesen Entwicklungen wurde das Feld der Anwendungen der Röntgenfluoreszenz deutlich erweitert.

Den größten Einfluss für die Entwicklung zu einer Routinemethode hatte aber zweifellos die Datentechnik. Damit wurde es möglich, die Gerätesteuerung sowie

die Messdatenaufbereitung zu automatisieren. So war nicht nur eine Reduzierung des subjektiven Einflusses durch den Bearbeiter möglich, es konnten auch die Prozesse bei Gerätesteuerung und Messdatenaufnahme weitgehend automatisiert werden. Die Aufbereitung der Messdaten, etwa der Peakflächenberechnung bei sich überlagernden Spektren oder die Berechnungsprozeduren für die Quantifizierung, konnten durch leistungsfähige Rechenleistung erweitert und deutlich verfeinert werden. Diese letztgenannten Verbesserungen waren insbesondere deshalb wichtig, weil die starke Matrixwechselwirkung der Röntgenspektroskopie aufwendige Korrekturen erfordert. Andererseits sind diese Wechselwirkungen aber im Gegensatz zu anderen analytischen Methoden sehr gut physikalisch beschreibbar und damit mathematisch auch modellierbar. Damit sind prinzipiell standardfreie Analysen möglich, die dann allerdings diesen hohen Rechenaufwand auch erfordern.

Infolge dieser Entwicklungen ergaben sich neue methodische Möglichkeiten für die Röntgenfluoreszenzanalyse, verbunden mit einer deutlichen Erweiterung ihrer Anwendungsgebiete. Daher erscheint es sinnvoll, eine aktuelle Zusammenstellung der mit der RFA aktuell bearbeiteten Applikationen vorzunehmen und dabei sowohl die erforderlichen präparativen und gerätetechnischen Aufwendungen als auch die analytische Leistungsfähigkeit zu diskutieren. Es existieren zwar verschiedene sehr gute Monografien, die aber aufgrund ihres Erscheinungsdatums die Entwicklungen der letzten 15–20 Jahre nicht berücksichtigen konnten [1, 2] bzw. sich nicht ausreichend den eingeführten, häufig genutzten Routineapplikationen widmen [3, 4].

Die Absicht dieses Buches ist es, vor allem die praktischen Aspekte der verschiedenen Applikationen der RFA in den Vordergrund zu stellen, d. h. die für eine Analyse der unterschiedlichsten Probenqualitäten notwendigen Voraussetzungen, wie etwa die Art der Probenpräparation, die verfügbare Gerätetechnik oder die benötigten Kalibrierproben, zu beschreiben sowie Art und Qualität der mit diesen Aufwendungen zu erwartenden Ergebnisse darzustellen. Das erschien auch insbesondere deshalb wichtig, da die RFA zwar in vielen Laboratorien häufig genutzt wird, aber nur noch in wenigen auch methodische Untersuchungen dazu erfolgen.

Das hat zur Folge, dass applikative Aspekte nicht immer verstanden werden und die Ergebnisse, insbesondere weil oft komplette Ergebnislisten als Resultat einer Analyse zur Verfügung stehen, kritiklos zur Kenntnis genommen und nicht hinterfragt bzw. der Einfluss von Probenzustand, Präparationsmethoden, Messparametern und verwendeten Auswertemodellen auf die Qualität des Analyseergebnisses nicht richtig verstanden werden.

Um die Qualität der Applikationen und deren Ergebnisse zu sichern, müssen die Ausführenden alle Aspekte einer Prüfmethode kritisch hinterfragen. Hierfür ist ein grundlegendes Verständnis der Einflüsse von Probenzustand, Präparationsmethoden, Messparametern und verwendeten Auswertemodellen auf die Qualität des Analyseergebnisses zwingend erforderlich.

Ausgehend von diesen Zielstellungen soll hier bewusst die tägliche Laborarbeit mit kommerziell verfügbaren Geräten im Mittelpunkt stehen. Dagegen werden

die zwar interessanten, aber Nichtroutineapplikationen der Methode mit Synchrotronstrahlung nicht behandelt. Oft werden zwar methodische Erkenntnisse, die an einem Synchrotron gewonnen wurden, auch in die Laboranalytik übernommen, wie etwa die Mikroröntgenfluoreszenz oder Anwendungen mit streifender Anregung. Aber hier sollen nur Laborapplikationen behandelt werden. Ist eine Umsetzung auf spezielle Laboraufbauten bereits erfolgt, werden diese exemplarisch auch vorgestellt.

Trotz der geplanten Konzentration auf die verschiedenen Applikationen erscheint eine kurze Einführung in die Grundlagen der Röntgenspektroskopie und auch eine zusammenfassende Darstellung der grundlegenden Schritte für eine komplette Analyse erforderlich, um bei der nachfolgenden Diskussion der einzelnen Applikationen darauf verweisen zu können.

Das Buch startet daher im Kap. 2 mit der Diskussion der analytischen Leistungsfähigkeit der Röntgenspektroskopie. Dann werden die wesentlichsten Zusammenhänge bei der Erzeugung des charakteristischen Spektrums dargestellt, die einzelnen Schritte bei der Durchführung einer Analyse vorgestellt und deren Einfluss auf das Analyseergebnis kurz charakterisiert. Tiefergehende Beschreibungen der physikalischen Grundlagen sind in anderen Publikationen umfassend dargestellt, die z. B. in [1–4] zu finden sind.

In Kap. 3 werden die verschiedenen, für die Röntgenspektroskopie typischen Präparationsverfahren vorgestellt und ihr Einfluss auf die Präzision und Richtigkeit der Analyse diskutiert. Auch wenn die Präparation bei der RFA gemeinhin als sehr einfach angesehen wird, ist es doch wichtig, diese sorgfältig und in Abhängigkeit von den Erwartungen an das Analyseergebnis durchzuführen.

In einem weiteren Kapitel werden die verschiedenen Typen von Röntgenspektrometern besprochen. Dabei wird einerseits auf die generellen Unterschiede und applikativen Besonderheiten von wellenlängendispersiven und energiedispersiven Aufbauten eingegangen, aber auch die verschiedenen Geräteklassen diskutiert sowie die auf dem Markt aktuell verfügbaren Geräte vorgestellt.

Im Kap. 5 werden die wesentlichen Schritte zur Messung eines Spektrums diskutiert und dabei insbesondere auf die optimale Auswahl der Messparameter und die Schritte zur Aufbereitung der Messdaten eingegangen. Dabei steht am Anfang die Bestimmung der Peakintensitäten, die für beide Spektrometertypen vorgenommen werden muss. Dann werden Modelle zur Quantifizierung und Berücksichtigung der Matrixwechselwirkung, sowohl bei der Analyse von homogenen Proben als auch bei der Schichtcharakterisierung, vorgestellt. Bei diesen Darstellungen wird auf eine umfangreiche und detaillierte Beschreibung der Theorie der Röntgenspektroskopie verzichtet, da dafür eine Reihe ausführlicher Beschreibungen vorliegen und in den letzten Jahren nur wenige neue Erkenntnisse hinzugekommen sind (s. z. B. [2, 5–7]). In diesem Abschnitt werden auch weitere Möglichkeiten zur Auswertung von Spektren vorgestellt, bei denen nicht die einzelnen Spektrenanteile gesondert betrachtet werden, sondern mit chemometrischen Methoden das Spektrum als Ganzes ausgewertet wird.

Ein weiteres Kapitel ist der Diskussion der Einteilung, Bestimmung und Bewertung von Fehlern bei der RFA gewidmet, sowie daraus abgeleitet, der erreichbaren

Analysegenauigkeiten. Dabei wird neben der traditionellen Behandlung von Fehlern mit dem Gauß'schen Fehlermodell auch das Prinzip der Messunsicherheiten diskutiert. Dieser Abschnitt soll besonders als Unterstützung zur Einordnung der Erwartungen an das analytische Ergebnis dienen.

In den zwei folgenden Kapiteln wird ein kurzer Vergleich mit anderen Elementanalysemethoden vorgenommen, speziell der optischen Spektroskopie in Absorption und Emission sowie der Massenspektroskopie und es werden die Grundlagen des Strahlenschutzes beim Umgang mit Röntgenstrahlung, insbesondere bei der Durchführung von röntgenanalytischen Experimenten, zusammengestellt.

Aufbauend auf dieser Grundlage können dann die verschiedenen, seit Langem eingeführten und auch neuen Applikationen der RFA vorgestellt und diskutiert werden. Dabei erfolgt die Einteilung sowohl entsprechend der unterschiedlichen Probenqualitäten als auch in Abhängigkeit von der analytischen Fragestellung.

Dazu werden zunächst die für die RFA typischen Applikationen diskutiert. Das sind die Analyse homogener Festproben (Kap. 9), etwa von verschiedenen metallischen Proben, von Gläsern oder von Kunststoffen, sowie die Untersuchung pulverförmiger Proben (Kap. 10), etwa von geologischen Proben, Böden, Baustoffen, Schlacken und Stäuben.

Im Kap. 11 werden dann die Untersuchungsmöglichkeiten an Flüssigkeiten dargestellt, sowohl als direkte Analyse oder auch aufbereitet für spezielle Fragestellungen, etwa durch Anreicherung. Applikationen mit der Totalreflexionsröntgenfluoreszenz (TXRF) werden in Kap. 12 behandelt. Hier stehen neben der Ultraspurenanalytik von Flüssigkeiten auch Analysen kleinster Probenmengen im Mittelpunkt.

Einen breiten Umfang nimmt die Beschreibung der Analysen von inhomogenen Proben ein. Das betrifft sowohl Inhomogenitäten normal zur Probenoberfläche, d. h. die Schichtanalytik (Kap. 14) mit ihren unterschiedlichen Fragestellungen und Analysemodi, als auch Inhomogenitäten in der Probenebene sowie die Analyse von unregelmäßig geformten Proben. Hier stehen für die Analyse oft nur kleine Probenflächen zur Verfügung, d. h. es müssen Punktanalysen durchgeführt werden. Das ist bei der Identifizierung von Partikeln oder Einschlüssen wichtig, aber auch bei der Analyse inhomogener Materialien.

Zunehmend werden auch Handheld-Geräte für die Elementanalytik eingesetzt. Ausgehend von dieser Tatsache werden die bisher mit dieser Gerätetechnik typischen Applikationen im Abschn. 15.4 vorgestellt. Die Leistungsfähigkeit dieser Geräteklasse hat in den letzten Jahren durch die zunehmende Miniaturisierung aller Baugruppen deutlich zugenommen, sie konnte damit ihren Einsatzbereich deutlich erweitern. Die Möglichkeit einer Vor-Ort-Analyse spielt dabei eine große Rolle, da Materialien zur Analyse nicht mehr in ein Labor gebracht werden müssen. Allerdings ist die Qualität der Analysen nicht so hoch, vor allem durch die einfache oder gänzlich fehlende Probenpräparation, durch nicht definierte Probenoberflächen oder Kontaminationen in der Messumgebung.

Ein weiteres wesentliches Einsatzgebiet der ortsaufgelösten Analytik, die Bestimmung von Elementverteilungen, wird in Kap. 16 behandelt. Mit diesen Mög-

lichkeiten der Analyse werden nicht nur inhomogene Proben einer Analytik zugänglich, sondern durch die Bestimmung von Elementverteilungen können derartige Materialien viel genauer charakterisiert werden. Die Beschreibung der Möglichkeiten für die Verteilungsanalyse wird anhand der verschiedenen Aufgabenstellungen vorgenommen. Es werden beispielhaft die Analysen an geologischen Proben und an elektronischen Baugruppen beschrieben sowie auch Homogenitätstest an Referenzproben vorgestellt.

Eine spezielle Problemstellung ist die Analyse von archäologischen Objekten, die aufgrund ihres Werts keiner Präparation unterworfen werden können. Beispiele für diese Fragestellung werden in Abschn. 16.5 beschrieben.

In einem weiteren Kapitel erfolgt dann die Beschreibung von speziellen Anwendungen der RFA. Das betrifft sowohl die High-Throughput-Analytik (HTS) zur Charakterisierung kleiner Probenmengen, die chemometrische Spektrenauswertung mit den sich daraus ergebenden Möglichkeiten zur Materialcharakterisierung sowie die Speziationsanalytik.

Im Kap. 18 werden Forderungen und Bedingungen des Einsatzes der RFA in der Prozessanalytik unter besonderer Berücksichtigung der Automatisierung der Probenpräparation zusammengestellt und dabei Hinweise für die Anforderungen und Möglichkeiten einer automatisierten Analytik gegeben, aber auch die damit verbundenen Probleme genannt.

Schließlich erfolgt im Kap. 19 eine kurze Diskussion zur Sicherung der Analysequalität durch ein entsprechendes Qualitätsmanagement in den Prüflabors sowie der erforderlichen Maßnahmen zur Validierung von Prüfmethoden.

Mit all diesen Applikationen soll die große Breite der Einsatzmöglichkeiten der Röntgenfluoreszenz sowie die dabei erreichbare analytische Leistungsfähigkeit demonstriert werden.

Schließlich werden am Ende des Buches im Anhang A in einem umfangreichen Tabellenwerk einige immer wieder benötigte Daten für die Röntgenspektroskopie zusammengefasst und im Anhang B wichtige Referenzen mit Angaben zu Geräteherstellern, zu grundlegender Literatur für das Gebiet der Röntgenfluoreszenzspektroskopie, zu wichtigen Webseiten sowie zu Zeitschriften, Normen und Gesetzen gegeben, die dem Leser helfen sollen, schnell die richtigen Informationen und Kontakte für die Lösung seiner analytischen Aufgaben zu finden.

