



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Kernphysik

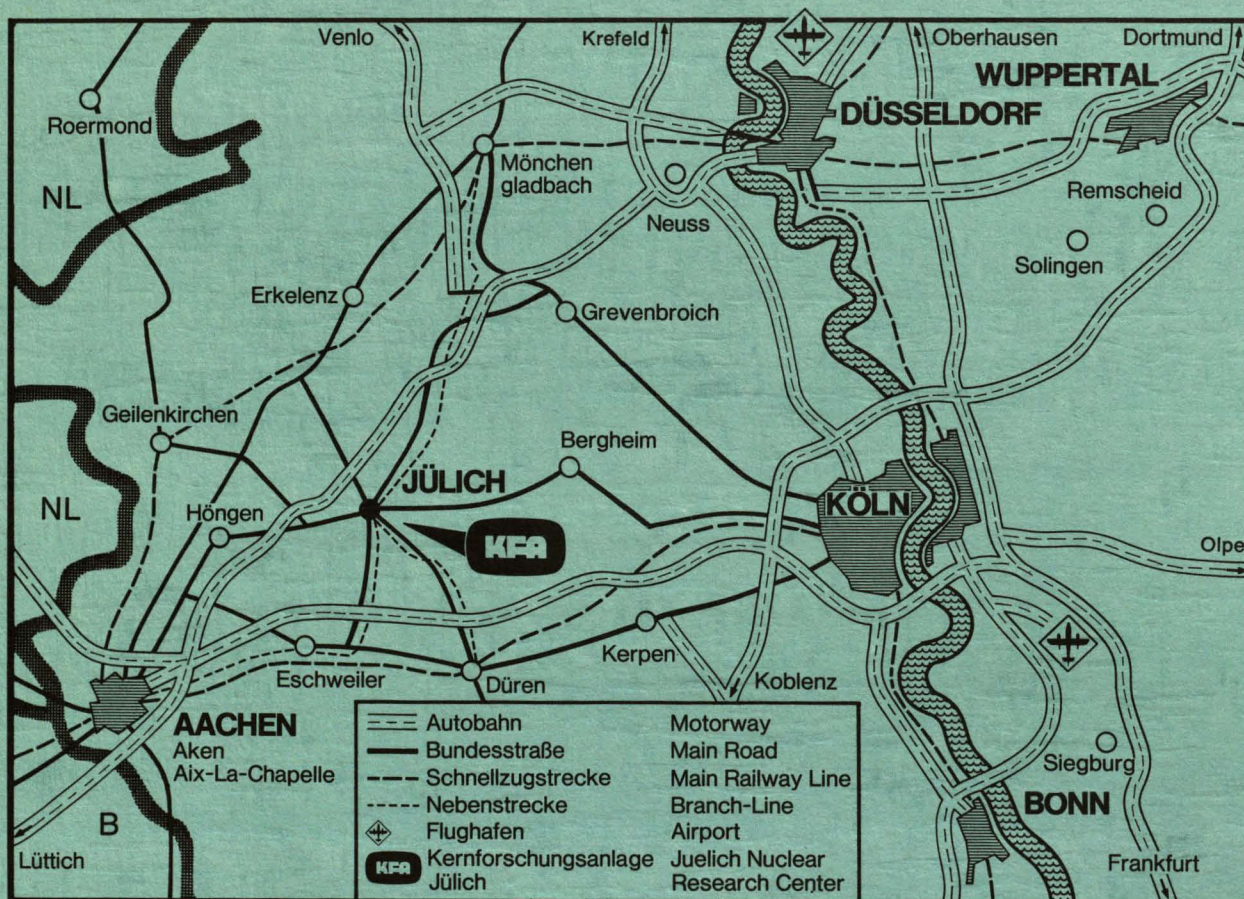
**^{71}Ge als Quelle für die energie-
dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
im Bereich $13 < Z < 30$**

von

D. Kucheida, H. J. Stein und O. W. B. Schult

**Jül - 1369
Dezember 1976**

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1369

Institut für Kernphysik Jül - 1369

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**^{71}Ge als Quelle für die energie-
dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
im Bereich $13 < Z < 30$**

von

D. Kucheida, H. J. Stein und O. W. B. Schult

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1. Einleitung
2. Methode
3. Röntgenfluoreszenzspektrometer
 - 3.1 Halbleiterspektrometer
 - 3.2 Quelle
 - 3.3 Proben
4. Methodische Untersuchungen
 - 4.1 Geometrieoptimierung
 - 4.2 Absolute Nachweisempfindlichkeit
 - 4.3 Matrixeffekte
5. Röntgenfluoreszenzspektren verschiedener Proben
aus den Bereichen:
 - Umweltanalytik
 - Prospektion
 - Werkstoffkontrolle und Meßtechnik
 - Archäologie
 - Geologie
 - Botanik
 - Lebensmittelkontrolle
 - Medizin

6. Schlußfolgerungen

Referenzen

Zusammenfassung

Durch zahlreiche Beispiele wird gezeigt, daß eine durch Aktivierung in einem Forschungsreaktor herstellbare ^{71}Ge -Quelle in Verbindung mit einem Si(Li)-Spektrometer ein für die analytische Untersuchung verschiedenster Proben vorzüglich geeignetes Röntgenfluoreszenzspektrometer bildet, das kompakt, vollautomatisierbar und transportabel ist und für die Bestimmung von Elementen zwischen Al und Zn eingesetzt werden kann. Die Empfindlichkeit und optimale Geometrie des Systems wurden untersucht.

1. Einleitung

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie ist eine Standardtechnik in der Analytik. Ihre physikalischen Grundlagen sind in Abhandlungen über Röntgenstrahlen ausführlich beschrieben¹⁾. Das Verfahren beruht auf der Anregung und Registrierung von charakteristischer Röntgenstrahlung der Elemente in der zu untersuchenden Probe. Die Anregung dieser Röntgenstrahlung läßt sich entweder durch Beschuß mit geladenen Teilchen wie Elektronen, Protonen und schwereren Ionen bewerkstelligen sowie durch Photoneneinstrahlung mittels einer Röntgenröhre oder einer radioaktiven Quelle. Die Messung der Fluoreszenzstrahlung erfolgt wellenlängendispersiv mit einem Diffraktometer oder energiedispersiv mit einem geeigneten Halbleiterdetektor. Eine instruktive, praxisorientierte Zusammenfassung der methodischen und technischen Grundlagen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie unter dem Aspekt der Analytik hat Woldseth gegeben²⁾.

Die Verwendung energiedispersiver Spektrometer in Verbindung mit radioaktiven Quellen ist vor allem deshalb attraktiv, weil zerstörungsfreie und computerisierbare Multielementanalysen mit einem kompakten und leicht transportablen System durchgeführt werden können. Bisher wurden dafür ^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd , ^{153}Gd , ^{238}Pu und ^{241}Am Quellen verwendet. Routinemäßig werden aber nur ^{55}Fe ($Z=26$) und ^{109}Cd ($Z=48$) eingesetzt. Da die Empfindlichkeit dann maximal wird¹⁾, wenn die Energie der Erregerstrahlung wenig über der anzuregenden charakteristischen Röntgenstrahlung liegt, ist es für die Analyse der leichteren in der Natur besonders häufig vorkommenden Elemente ($Z < 30$) wünschenswert, noch weitere Quellen mit $26 < Z < 48$ verfügbar zu haben.

In der vorliegenden Arbeit wird ^{71}Ge verwendet, das leicht herstellbar ist und sich für den Nachweis von Elementen mit $13 < Z < 30$ eignet.

2. Methode

Für die Röntgenfluoreszenzspektroskopie verwendet man eine geeignete Primärstrahlungsquelle und ein Detektionssystem zur Erfassung der Fluoreszenzstrahlung, in einer Anordnung, deren Prinzip in Abb. 1 skizziert ist. Die von der Quelle ausgehende Erregerstrahlung wird in der zu untersuchenden Probe absorbiert mit nachfolgender Aussendung der für das Absorberatom charakteristischen Röntgenstrahlung. Die Erregerstrahlung wird aber auch an der Probe gestreut, weshalb der Detektor neben der interessierenden Fluoreszenzstrahlung stets störende Streustrahlung mißt. Gegen direkte Strahlung von der Quelle muß der Detektor abgeschirmt werden. Diese Abschirmung ist so auszulegen, daß sie selbst keine eigene Fluoreszenzstrahlung in den Detektor emittieren kann. Die im Detektor absorbierten Photonen erzeugen dort Ladungsimpulse, die nach Verstärkung in einem Vielkanalanalysator als Impulshöhenspektrum gespeichert und dargestellt werden können. Ein typisches Spektrum dieser Art zeigt Abb. 2. Es enthält neben den Fluoreszenzlinien am hochenergetischen Ende des Spektrums starke Linien, die von der elastischen und unelastischen Streuung der Erregerstrahlung an der Probe herrühren.

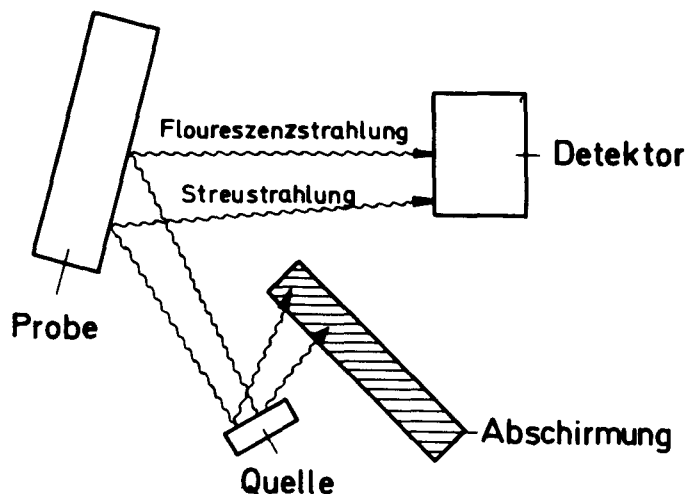


Abb. 1: Prinzip eines Röntgenfluoreszenzspektrometers.

Diese Streustrahlung verursacht auch bei kleineren Kanalzahlen, wo die interessierenden Fluoreszenzlinien erscheinen, einen Untergrund. Dieser, die Empfindlichkeit der Methode begrenzende Untergrund, ist eine prinzipiell unvermeidbare Detektoreigenschaft, die von der unvollständigen Ladungssammlung einzelner Ladungsimpulse im Detektor stammt.

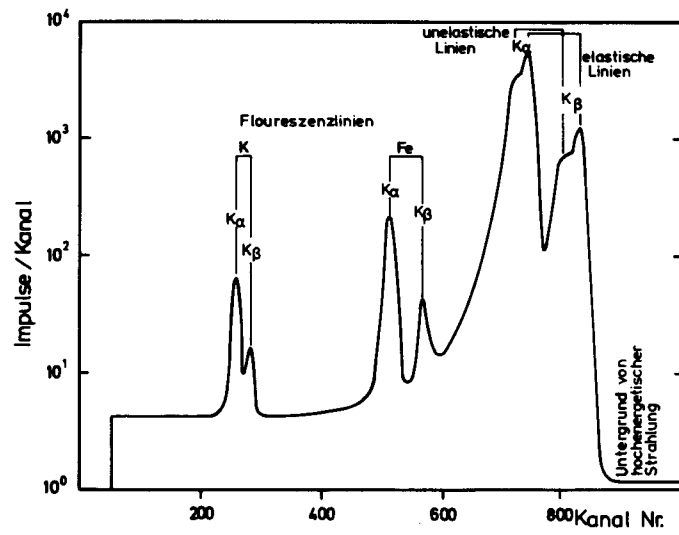


Abb. 2: Typisches Impulshöhenspektrum eines Halbleiter-Röntgenfluoreszenzspektrometers.

3. Röntgenfluoreszenzspektrometer

Die wesentlichen Komponenten der Versuchsanordnung sind der Halbleiterdetektor und die für die Impulsverarbeitung erforderlichen elektronischen Einheiten, die Quelle und die zu untersuchende Probe. Von Bedeutung für die Empfindlichkeit der Apparatur ist eine Optimierung der Geometrie von Quelle, Probe und Detektor unter Einschluß der Abschirmung.

3.1 Halbleiterspektrometer

Halbleiterdetektor und pulsverarbeitende Elektronik eines energiedispersiven Röntgenspektrometers sind heute zuverlässige und einfach zu bedienende Standardgeräte. Sie sind das Ergebnis einer stürmischen Entwicklung und ständigen Verfeinerung der kernphysikalischen Meßtechnik in den sechziger Jahren. Die Funktion der in Abb. 3 schematisch dargestellten Baugruppen - stickstoffgeköhlter Halbleiterkristall mit Vorverstärker, Hauptverstärker und Vielkanalanalysator ist im einzelnen sehr komplex. Zusätzlich werden eine Reihe von Methoden der moderneren Analog- und Digitalelektronik ausgenutzt, um störende Nebeneffekte auszuschalten. Für Details wird auf die umfangreiche Literatur verwiesen²⁾.

Die Spezifikationen der für die anschließend beschriebenen Messungen verwendeten und aus Abb. 3 ersichtlichen Komponenten entsprechen nicht ganz den heute möglichen Bestwerten. Sie sind typisch für die Leistungsfähigkeit von durchschnittlich guten Apparaturen in der praktischen Anwendung. Die Ergebnisse und Aussagen der vorliegenden Untersuchungen sind deshalb auch realistisch für praktische Arbeiten unter Normalbedingungen. Der Si(Li)-Detektor hatte bei einer Dicke von 3 mm eine Fläche von 30 mm². Das Detektorfenster bestand aus 0,127 mm dickem Be. Mit einer Zeitkonstanten der pulsverarbeitenden Elektronik von 10 µs wurde bei 6,4 keV eine Energieauflösung von 200 eV

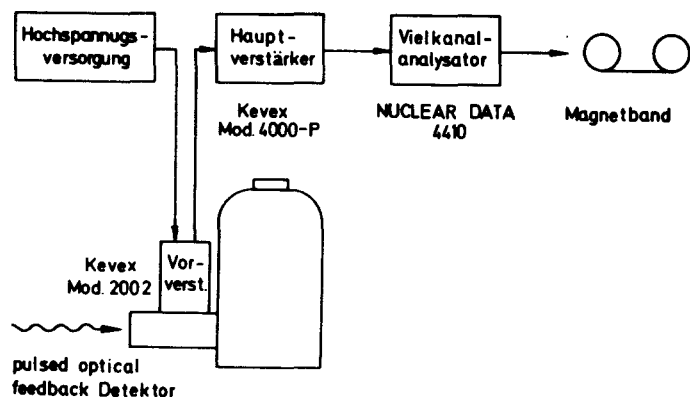


Abb. 3: Blockdiagramm des Halbleiterspektrometers. Die Figur enthält auch die Typenangaben.

voller Breite bei halber Linienhöhe erreicht. Mit der Verstärkerzeitkonstanten von $10\text{ }\mu\text{s}$ war die Totzeit der Pile-up Unterdrückung etwa $100\text{ }\mu\text{s}$. Hieraus ergab sich eine maximal verarbeitbare Pulsrate von etwa 3700/s.

3.2 Quelle

Die für die nachfolgend beschriebenen Messungen verwendeten Quellen enthielten ^{71}Ge , welches durch Neutronenaktivierung von ^{70}Ge im Forschungsreaktor Merlin der KFA produziert wurde³⁾.

Von einem sehr reinen Germaniumrohling⁴⁾, wie er für die Herstellung von Ge-Detektoren Verwendung findet, wurde eine dünne Scheibe mit einem Außendurchmesser von 25 mm und einer zentralen Öffnung von 10 mm $\varnothing$ abgesägt und bis auf eine Dicke von 40 mg/cm^2 abgeschliffen⁵⁾. Da das Isotop ^{70}Ge in natürlichem Germanium mit 20,7 % vorliegt und einen Neutroneneinfangsquerschnitt von 3,2 b besitzt, können damit ausreichend starke Quellen hergestellt werden. Wegen der hohen Reinheit des handelsüblichen Germaniums⁴⁾, wegen des vergleichsweise kleinen Einfangsquerschnitts (0,14 b) des störenden ^{76}Ge und wegen des abschließlichen K-Einfang-Zerfalls von ^{71}Ge , emittiert diese Quelle das reine Röntgenspektrum des Galliums, wenn nach einer hinreichenden Abklingzeit ^{77}Ge und dessen radioaktive Tochter ^{77}As zerfallen sind. Die Halbwertszeit des ^{71}Ge ist mit 11,2 Tagen groß gegen die des ^{77}Ge (11,3 h) und ^{77}As (38,8 h). Nach der Aktivierung wurde das Quellenmaterial in eine ringförmige Plexiglashalterung geklebt. Da die für die Fluoreszenzspektroskopie wesentliche Galliumstrahlung nur aus einer dünnen Schicht mit einer effektiven Dicke von $37\text{ }\mu\text{m}$ kommt, die störende Strahlung vom Arsenzerfall oder anderen Störaktivitäten aber aus einer im Vergleich dazu sehr dicken Schicht, sollte eine ideale Quelle eine Massenbelegung von maximal 20 mg/cm^2 besitzen.

Es wurden auch Quellen nach anderen Verfahren gefertigt und im Experiment getestet: in einem Fall wurde natürliches Germanium bis zu einer Dicke von 8 mg/cm^2 auf einen Quellenträger aus chemisch reiner Spektralkohle aufgedampft. Eine weitere Quelle mit einer Dicke von 100 mg/cm^2 wurde durch Sinterpressen von natürlichem Germaniumpulver auf Spektralkohle hergestellt⁶⁾. Die höchste spezifische Aktivität erhält man durch Verwendung von angereichertem ^{70}Ge . Aus käuflichem, zu 96 % mit ^{70}Ge angereichertem Material, wurde durch Aufdampfen auf Spektralkohle eine Quelle mit einer Flächenbelegung von 9 mg/cm^2

hergestellt. Mit dieser Quelle wurde an einer bekannten Luftfilterprobe eine Meßreihe durchgeführt zur Bestimmung der mit dieser Methode maximal erreichbaren Empfindlichkeit.

Alle Quellen waren ringförmige Scheibchen mit einem Außendurchmesser von 25 mm und einer zentralen Öffnung von 10 mm Ø. Sie wurden 14 Tage lang bei einem Neutronenfluß von $7 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ aktiviert und standen 6 Tage nach Ende der Bestrahlung zu Meßzwecken zur Verfügung.

3.3 Proben

Die zu untersuchenden Proben liegen meistens als Festkörper oder als Flüssigkeiten vor. Falls Gase untersucht werden sollen, läßt man diese zweckmäßig in ein hutförmiges Gefäß einströmen, das die Quelle einschließt und dicht über den Detektorkopf gestülpt wird. Flüssigkeiten lassen sich in Behälter aus dünnen Polyäthylenfolien schütten und dann einfach untersuchen. Eine flüssige Matrix kann zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit vor der Messung eingedampft werden. Festkörper werden direkt der Erregerstrahlung ausgesetzt und so orientiert, daß die Nachweiswahrscheinlichkeit optimal wird.

Wegen der starken Absorption der Erregerstrahlung (9,3 keV) und der Fluoreszenzstrahlung (1,4 bis 8,6 keV) in der Probe tragen nur dünne Oberflächenschichten bei. Das ist vor allem bei inhomogenen Proben zu beachten.

Für quantitative Analysen ist in jedem Fall der Einfluß der Matrix zu berücksichtigen. Wenn die Ordnungszahlen Z der zu untersuchenden Elemente kleiner sind als die der Matrix, wird deren Fluoreszenzstrahlung zu einer Verstärkung der Fluoreszenzstrahlung der Elemente führen. Ein solcher, auf Mehrfachprozesse zurückgehender Verstärkungseffekt, tritt auch dann auf, wenn die Elementkonzentrationen nicht sehr klein sind. Bei Einzelanalysen sind deshalb quantitative Arbeiten⁷⁾ äußerst schwierig. Man behilft sich mit Eichproben, besonders bei Reihenuntersuchungen ähnlicher Proben.

Sehr viel Information gewinnt man jedoch schon aus dem qualitativen Fluoreszenzstrahlungsmuster, dem Linienspektrum einer Multielementprobe.

4. Methodische Untersuchungen

4.1 Geometrieoptimierung

Ziel der Geometrieoptimierung war es, bei gegebenen Eigenschaften der Quelle, Probe und Detektor eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erreichen. Beträgt die Impulsrate in der gesuchten Fluoreszenzlinie n_L Impulse/s und die Impulsrate des Untergrundes unter der Fluoreszenzlinie n_U Impulse/s, so werden in der Meßzeit t im Bereich der Fluoreszenzlinie $(n_L+n_U)t$ Impulse registriert. Der gesuchte Meßeffect $n_L t$ ist durch die Differenz $(n_L+n_U)t - n_U t$ gegeben. Der Nachweis einer Linie gilt nach den Gesetzen der Statistik als gegeben, wenn der Meßeffect das Zweifache der Standardabweichung des Untergrundes $\sqrt{n_U t}$ übertrifft. Dieses sog. 2σ -Kriterium bedeutet, daß das Ergebnis mit 95 %iger Wahrscheinlichkeit richtig ist. Noch schärfer ist das 3σ -Kriterium, das eine 99.7 %ige Sicherheit garantiert⁸⁾. Bei genauer Kenntnis der Linienform kann man die Breite einer Linie nach statistischen Gesichtspunkten optimal wählen und dadurch das die Empfindlichkeit charakterisierende Verhältnis

$$n_L \sqrt{t} / \sqrt{n_U}$$

optimieren. Hieraus ergibt sich die anschauliche Forderung, eine experimentelle Anordnung zu wählen, in der die Intensität einer Fluoreszenzlinie möglichst groß und der Untergrund im Bereich dieser Linie möglichst gering sind. Wegen der sehr komplizierten funktionalen Zusammenhänge zwischen n_L und n_U in Abhängigkeit der Eigenschaften von Quelle, Probe, Abschirmung und Detektor wurde eine günstige Geometrie experimentell ermittelt.

Eine übliche geometrische Anordnung von Quelle, Probe und Detektor ist in Abb. 4 dargestellt. Die radioaktive Quelle ist in Form eines Ringes um die Kollimatoröffnung herum angeordnet. Die Probe befindet sich in einem Abstand a vor der Quelle, so daß die von der Probe ausgehende Strahlung vom Detektor gegen die Richtung der Quellenstrahlung gesehen wird (180° -Geometrie). In einer Anordnung, in der die Quellenstrahlung unter 90° zur Detektorachse auf die Probe trifft, ist aus physikalischen Gründen¹⁾ die Intensität der unelastisch gestreuten Quellenstrahlung (Compton-Streuung) minimal. Die damit verknüpfte Reduzierung des Untergrundes könnte im Prinzip die Empfindlichkeit verbessern. Die Untersuchungen ergaben jedoch, daß die Empfindlichkeiten in der 90° -Geometrie dennoch schlechter sind als in der 180° -Geometrie. Wegen

der größeren Abstände von Quelle, Probe und Detektor in der 90° -Geometrie wirken sich die Intensitätsverluste der Fluoreszenzlinien stärker aus als der verminderte Untergrund. Das für die Empfindlichkeit wesentliche Verhältnis $n_L \sqrt{t/n_U}$ ist in der Rückstreugeometrie immer maximal.

In dieser Rückstreugeometrie wurde alsdann durch eine Meßreihe an einer bekannten Staubprobe⁹⁾ der optimale Abstand a zwischen der Quelle und der Probe bestimmt. Die Dicke des Bleiabsorbers betrug 15 mm, und der Kollimator hatte eine Öffnung von $d = 3,5$ mm. In Abb. 4 sind für einige Elemente die erreichten Empfindlichkeiten in relativen Einheiten aufgetragen. Die strichlierten Kurven geben die Empfindlichkeit während der Messung unter normalen Laborbedingungen wieder. Die durchgezogenen Kurven wurden im Vakuum (0,1 Torr) erhalten. Die Empfindlichkeitsunterschiede resultieren aus der Absorption der Röntgenstrahlung in Luft, da in dieser Anordnung auch bei $a \rightarrow 0$ die Fluoreszenzstrahlung noch einen Luftweg von etwa 18 mm bis zum Berylliumfenster überwinden muß. Die Abnahme der relativen Empfindlichkeiten für $a < 3$ mm wird verursacht durch die Tatsache, daß die zur Probenmitte gelangende Erregerstrahlung zunehmend schräger aus der Quelle austritt, was einer mit a geringer werdenden effektiven Quellendicke entspricht. Die Abbildung zeigt deutlich, daß sich unter Vorvakuumbedingungen für Elemente mit $13 < Z < 20$ eine beträchtliche Steigerung der Empfindlichkeit dieser Methode erreichen läßt.

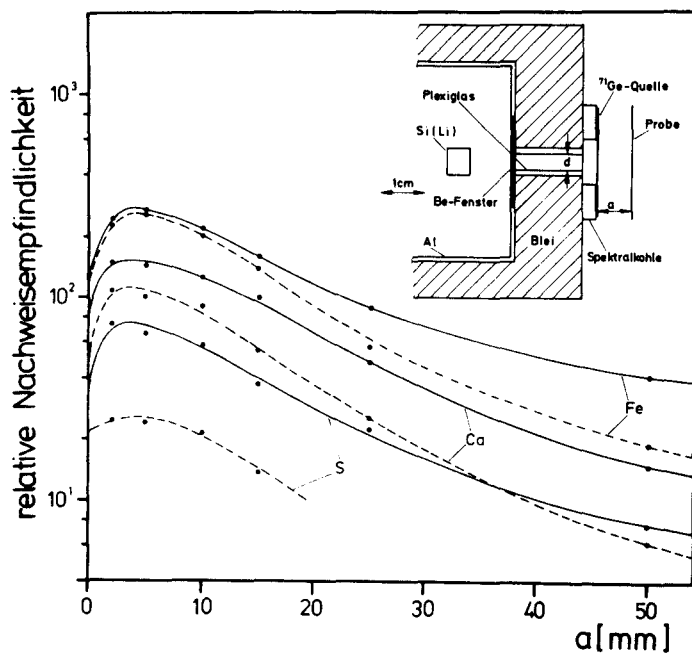


Abb. 4: Rückstreuanordnung und Empfindlichkeit in Abhängigkeit vom Abstand a zwischen Quelle und Probe.

Bei hinreichend "sauberen" Quellen - also Quellen, die im Idealfall nur die 9,3 keV-Strahlung der Germaniumtochter Gallium emittieren - kann die Absorberdicke reduziert werden. Die damit einhergehende Verbesserung der Geometrie bedingt eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit. Bei einer verminderten Absorberdicke von 2 mm Blei, welches die Gallium Röntgenstrahlung völlig absorbiert, wurde alsdann die Empfindlichkeit mit einer 29 Tage alten Quelle aus natürlichem Ge als Funktion des Durchmessers d der Kollimatoröffnung gemessen. Erwartungsgemäß wird sie mit zunehmendem Durchmesser rasch besser und erreicht bei $d \sim 6$ mm ein flaches Maximum. Bei wesentlich größerer Blendenöffnung, die eine entsprechende Vergrößerung der zentralen Öffnung der Ringquelle bedingt, nimmt der Erregerphotonenfluß im geometrisch effektivsten axialen Bereich der Probe ab, so daß die Empfindlichkeit dann wieder schlechter wird. Die nachfolgend gezeigten Spektren wurden mit einer Kollimatoröffnung von 6 mm $\varnothing$ aufgenommen, wobei zur Unterdrückung der M-Strahlung des Bleis die Kollimatoröffnung mit 12 μ m dickem Hostaphan ausgelegt wurde (vgl. auch Abb. 4).

4.2 Absolute Nachweisempfindlichkeit

Absolute Nachweisempfindlichkeiten wurden an einer ausgewählten Probe untersucht, die sich für die hier beschriebene Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse besonders gut eignet. Es konnte eine Luftstaubprobe verwendet werden, die zuvor am Niels-Bohr-Institut in Kopenhagen mit Hilfe von 2-MeV-Protonenbeschuß und Si(Li)-Röntgenspektroskopie quantitativ analysiert worden war¹⁰⁾. Diese Probe bestand aus einem Filter aus Zellulosenitrat, auf dem im üblichen Verfahren (Luftdurchsatz) Staub und sonstige Luftverunreinigungen aufgesammelt worden waren.

Abb. 5 zeigt ein Spektrum dieser Kopenhagener Luftstaubprobe, das mit einer Quelle aus natürlichem Ge 19 Tage nach Bestrahlungsende in der zuvor beschriebenen Geometrie aufgenommen wurde. Da die Analyseergebnisse aus Kopenhagen vorlagen, ließen sich sehr einfach die absoluten Nachweisempfindlichkeiten für die Röntgenanalyse mit Ge-Quellen ermitteln.

Im Abschnitt über die Geometrieoptimierung wurden die Bedingungen beschrieben, unter denen hohe Empfindlichkeit erreichbar ist. Da die Empfindlichkeit proportional ist zu $n_L \sqrt{t} / \sqrt{n_U}$ und weil n_L und n_U der Quellstärke n_Q bei vorgegebener Geometrie direkt proportional sind, ist bei fester Meßzeit die Empfindlichkeit

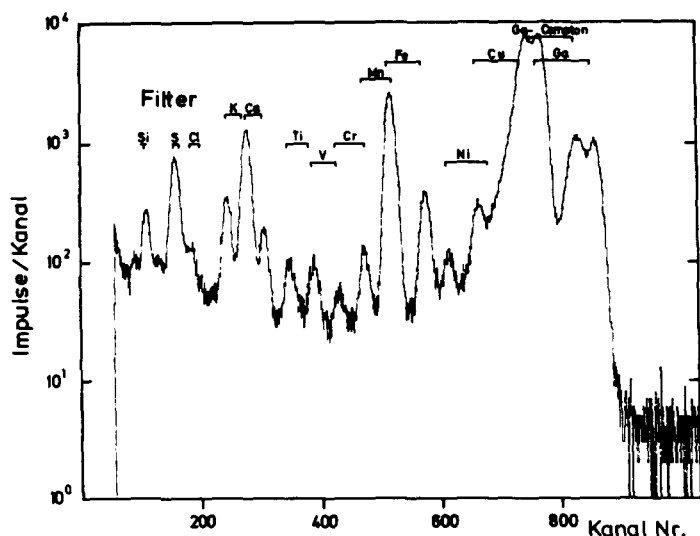


Abb. 5: Röntgenfluoreszenzspektrum der Kopenhagener Staubfilterprobe im Vakuum; Meßzeit 30 min, Ge-Quelle 19 d alt.

proportional zu $\sqrt{n_Q}$. Demnach erwartet man, daß bei Verwendung radioaktiver Quellen die Empfindlichkeit mit zunehmendem Quellenalter um den Faktor $\sqrt{2}$ pro Halbwertszeit schlechter wird. Wie Abb. 6 zeigt, trifft das für Quellen, die aus natürlichem Ge hergestellt wurden, für Zeiten über 20 Tage nach Bestrahlungsende zu. Die geringere Empfindlichkeit für ein Quellenalter unter 14 Tagen ist auf den höheren Untergrund durch das noch aktive ^{77}As und Totzeitverluste bei der Pile-up-Unterdrückung durch die insgesamt höheren Pulsraten zurückzuführen. Bei Verwendung einer Quelle aus hochangereichertem Ge-Material erzielt man wegen der 4-fachen Quellstärke erwartungsgemäß eine Empfindlichkeitssteigerung um einen Faktor 2. Auch in diesem Fall liegt das optimale Quellenalter bei etwa 14 Tagen. Die schlechtere Empfindlichkeit unter

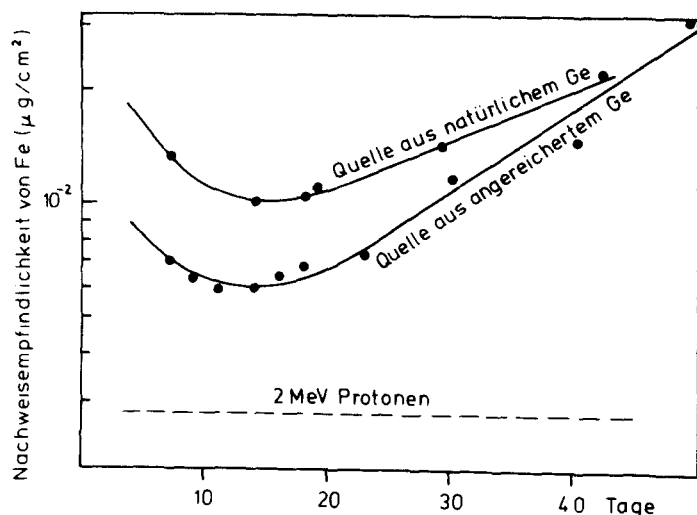


Abb. 6: Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Röntgenfluoreszenzanalyse vom Alter verschiedener Ge-Quellen. Beide Quellen, natürliches Ge und 96 % angereichertes Ge, waren auf 4 mm Spektralkohle aufgedampft und hatten eine Flächenbelegung von 8 mg/cm². Die angegebenen Absolutwerte für das Element Fe beziehen sich auf die Kopenhagener Staubfilterprobe. Zum Vergleich ist die Empfindlichkeit angegeben, die mit 2 MeV Protonen erreicht wird.

14 Tagen ist hier vorwiegend auf Totzeitverluste zurückzuführen, aber auch Störaktivitäten von Verunreinigungen in dem verwendeten Quellenmaterial spielen noch eine Rolle. Dies zeigt sich deutlich bei älteren Quellen. Die Empfindlichkeit nimmt hier stärker ab als bei der Quelle aus natürlichem Ge, weil die den Untergrund erzeugenden Störaktivitäten offensichtlich eine längere Halbwertszeit als ^{71}Ge haben. Die in Abb. 6 angegebenen absoluten Empfindlichkeiten gelten für das Element Eisen in der beschriebenen Probe. Der Verlauf der Nachweisempfindlichkeit für die anderen Elemente, die im Meßbereich einer Ge-Quelle liegen, ist in Abb. 7 gezeigt. Mit kleinerer Ordnungszahl Z der Elemente wird die Nachweisempfindlichkeit schlechter wegen der kleineren Anregungsquerschnitte für die Fluoreszenzstrahlung und der zunehmenden Absorption der Fluoreszenzstrahlung in Probe und Detektorfenster.

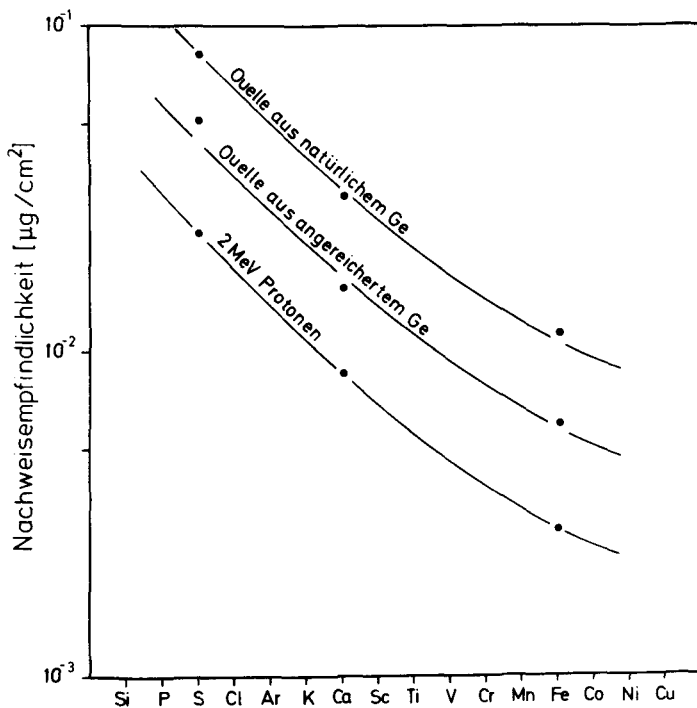


Abb. 7: Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Röntgenfluoreszenzanalyse mit Ge-Quellen von der Ordnungszahl der nachzuweisenden Elemente. Die Meßwerte für die Elemente S, Ca und Fe beziehen sich auf die Kopenhagener Staubfilterprobe. Gegenüber der 2-MeV-Protonenmethode ist die Analyse mit natürlichem Ge in diesem Z-Bereich nur um einen Faktor 4 geringer.

Im Fall der Quelle aus angereichertem ^{70}Ge ist man bei der gewählten Geometrie und der gegebenen Probe an der Grenze der Möglichkeiten der beschriebenen Methode angelangt. Jede weitere Erhöhung der effektiven Quellstärke würde zu stärkeren Totzeitverlusten in der Detektorelektronik und damit zu einer schlechteren Empfindlichkeit führen. Vergleicht man die Ergebnisse, die sich mit beiden Quellentypen erzielen lassen, kann man feststellen, daß bereits eine Quelle aus natürlichem Ge recht gute Ergebnisse liefert. Die einfache

Herstellung einer solchen Quelle und die unproblematische Handhabung auch unter dem Gesichtspunkt des Strahlenschutzes, zeigen die ausgezeichneten Eigenschaften dieser Quelle für Routineuntersuchungen, bei denen es nicht auf extreme Empfindlichkeit ankommt.

4.3 Matrixeffekte

Die höchste Empfindlichkeit erhält man, wenn die Matrixeinflüsse so gering sind wie beim Kopenhagener Staubfilter. Bei hinreichender Belegung ist der Einfluß des Filtermaterials sogar vernachlässigbar. Sonst ist es empfehlenswert, eine Blindprobe zu nehmen (vgl. Abb. 8).

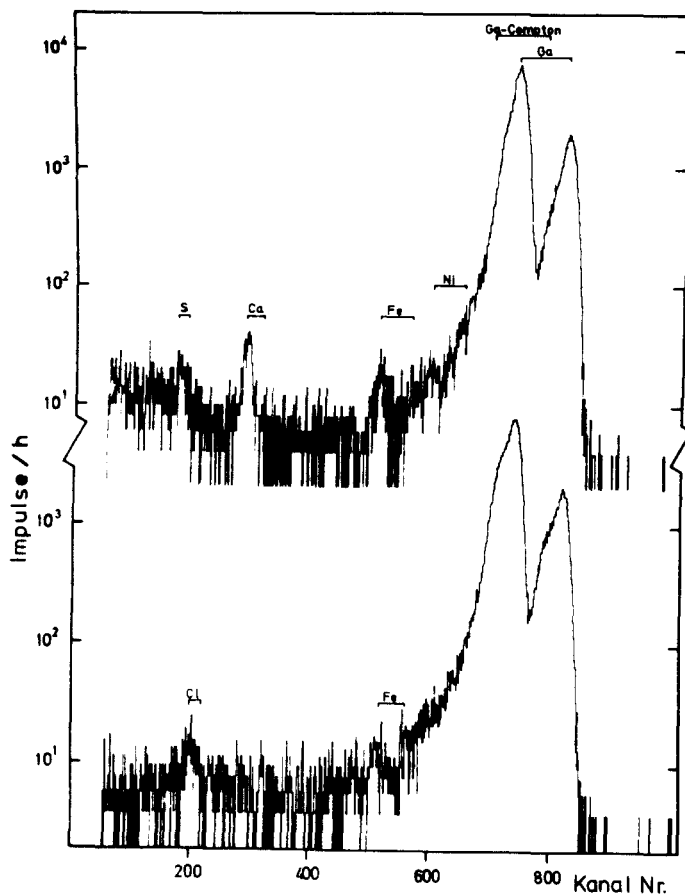


Abb. 8: Röntgenfluoreszenzspektren von zwei Leer-Filtern im Vakuum. Das obere Spektrum wurde an einem Sartorius-Filter gemessen, das untere an einem Filter der Fa. Machery-Nagel & Co. Der Vergleich mit Abb. 7 zeigt, daß die in den Filtern vorhandenen Spuren von S, Ca und Fe bzw. Cl in der Praxis nicht stören.

Bei Legierungen und Mischungen, wo es nicht auf den Nachweis von Spuren sondern um Mischungsverhältnisse geht, sind die Matrixeffekte dominierend. Eine Meßreihe zur Bestimmung relativer Linienintensitäten von Co und Mn in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis K_{Mn} bzw. K_{Co} , wie es in Abb. 9 definiert ist⁷⁾, ergab die dort dargestellten Intensitätsverläufe für die K_{α} und K_{β} - Linien. Die in Abb. 9 (a) gezeigte Verstärkung der Mn-Strahlung ist auf die zusätzliche Anregung durch die Co-Fluoreszenzstrahlung zurückzuführen. Da

andererseits die Mn-Fluoreszenzstrahlung nicht beiträgt zur Verstärkung der Intensität der Co-Strahlung, macht sich nur die verdünnende Wirkung der Mn Atome bemerkbar in einer effektiven Vergrößerung des Massenabsorptionskoeffizienten, weshalb mit zunehmender Mn Beimischung (abnehmendes K_{Co}) die Intensität der Co-Strahlung abnimmt, Abb. 9 (b). Bei einer komplizierten Matrix ist es daher vorteilhaft, mit einem geeigneten Satz von Eichproben zu arbeiten, wenn quantitative Analysen durchgeführt werden sollen.

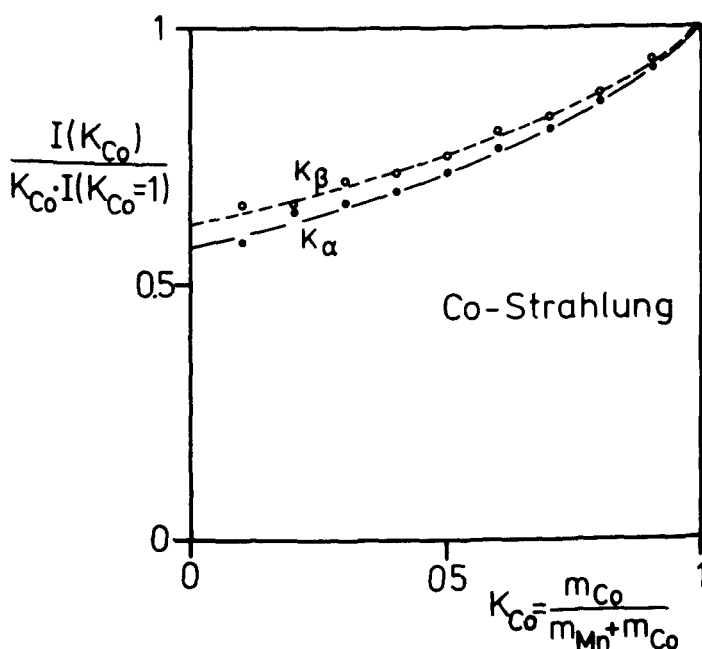
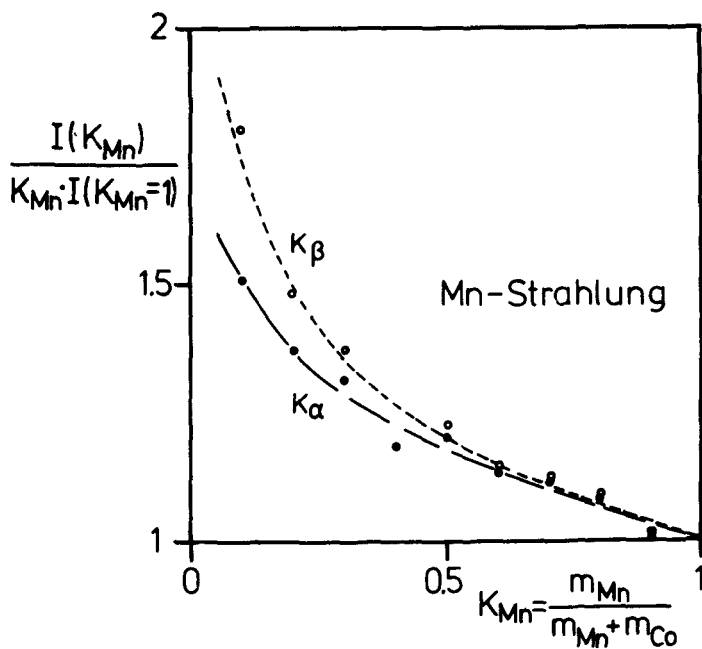


Abb. 9: Abhängigkeit der K_α und K_β Linienintensitäten von Mn und Co vom Mischungsverhältnis. Die hier untersuchte Probe bestand aus MnO_2 und Co_3O_4 in Zellulose als Bindemittel.

Für die Kontrolle der Verschmutzung der Luft ist die Messung des Schwefelgehalts von Braun- und Steinkohle von Bedeutung, da bei der Verbrennung dieser fossilen Primärenergieträger schädliche Mengen von Schwefel als SO_2 freigesetzt werden. In Abbildung 11 sind die Spektren von zwei verschiedenen Braunkohlesorten gezeigt. Auffallend sind nicht nur die starken Unterschiede in der Schwefelkonzentration sondern auch unterschiedliche Konzentrationen der Elemente Al, Si, P, K, Ti, Ni und Cu in den beiden Proben (vgl. auch Tabelle 1).

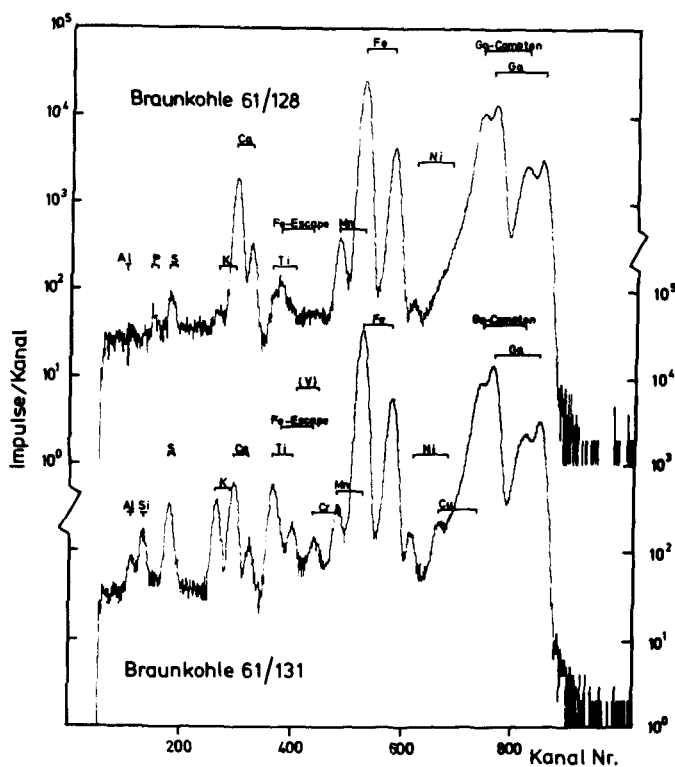


Abb. 11: Röntgenfluoreszenzspektren von zwei Braunkohleproben.

Element	Al	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni
$\frac{I(61/128)}{I(61/131)}$	0,13	0,16	0,05	3,3	0,09	1,3	0,73	0,23

Tabelle 1: Verhältnisse der Intensitäten I der an den beiden Braunkohlesorten gemessenen Fluoreszenzlinien. Hierin sind die Beimischungen der K_{β} -Linie des K in der K_{α} -Linie von Ca und der K_{β} -Linie des Mn in der K_{α} -Linie des Fe berücksichtigt.

Im Gegensatz zur Braunkohle sind die Unterschiede der Schwefelkonzentrationen in verschiedenen Steinkohleproben aus dem Aachener Becken gering, vgl. Abb. 12. Starke Variation ist allerdings bezüglich des Ca-Gehalts festzustellen. Auch die Ni-, Fe-, Mn-, Cr-, V-, Si- und Al-Gehalte sind unterschiedlich. Die in den Abbildungen 11 und 12 gezeigten Spektren zeigen, daß die Röntgenfluoreszenzmethode sich vorzüglich für die Prospektion eignet. Die Verwendung einer radioaktiven Quelle macht sogar eine in-situ-Analyse¹¹⁾ verhältnismäßig einfach.

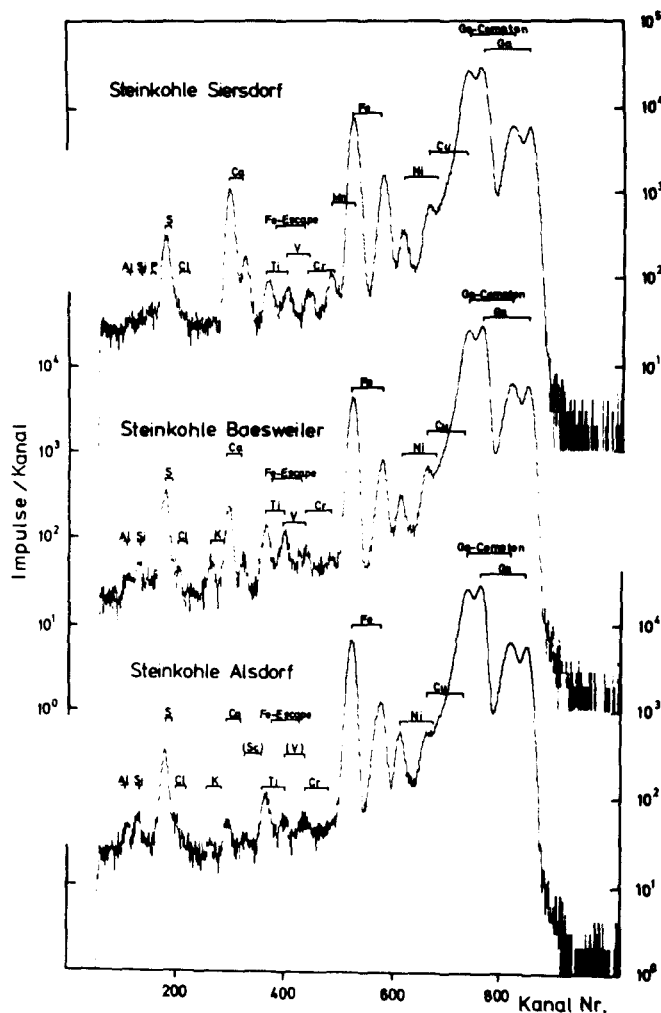


Abb. 12: Röntgenfluoreszenzspektren von verschiedenen Steinkohle-Proben.

Ein weiteres Beispiel eines Fluoreszenzspektrums zeigt Abb. 13. Das obere Spektrum stammt von einer Zigarre vor dem Rauchen. Das untere Spektrum wurde nach dem Erlöschen und nach Entfernung der Asche von der Brandzone registriert. Ein Vergleich der Intensitäten zeigt eine Abnahme der Stärke der Cl-, K-, Ca-, Cu- und besonders der Ti-Linien, was auf einen Transport in Chloridform hindeutet.

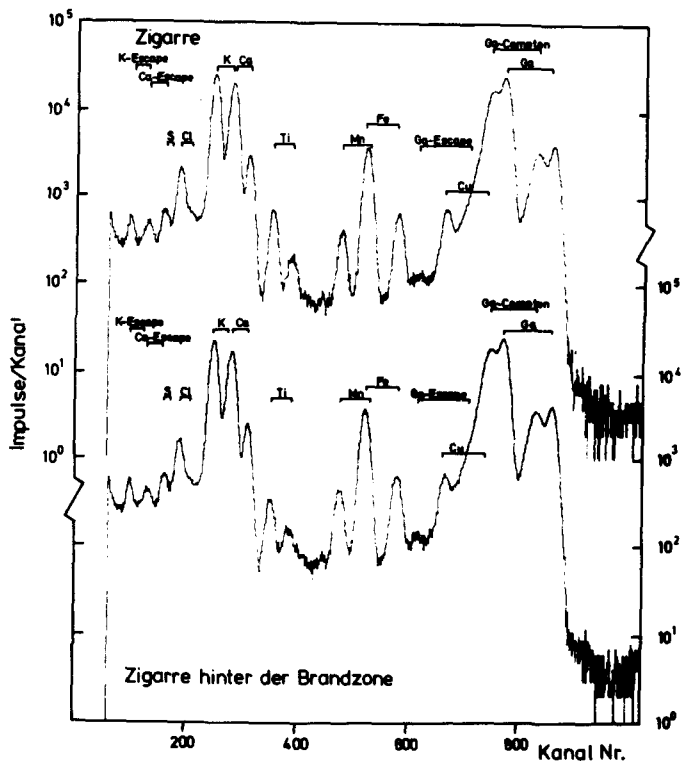


Abb. 13: Röntgenfluoreszenzspektren von einer Zigarre

Die ^{71}Ge -Röntgenfluoreszenzmethode ist grundsätzlich anwendbar in allen Fällen, wo rasch zerstörungsfreie Analysen durchgeführt werden sollen, besonders dann, wenn Oberflächeneffekte oder homogene Proben untersucht werden müssen. Es ist einleuchtend, daß sie sich vorzüglich eignet zur Dickenmessung von Folien oder Beschichtungen (z. B. Cr auf Eisen o. ä.). Daneben erlaubt sie eine einfache Kontrolle der Anteile leichter Elemente mit $13 < Z < 28$ in den verschiedensten Werkstoffen. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 14 gezeigt.

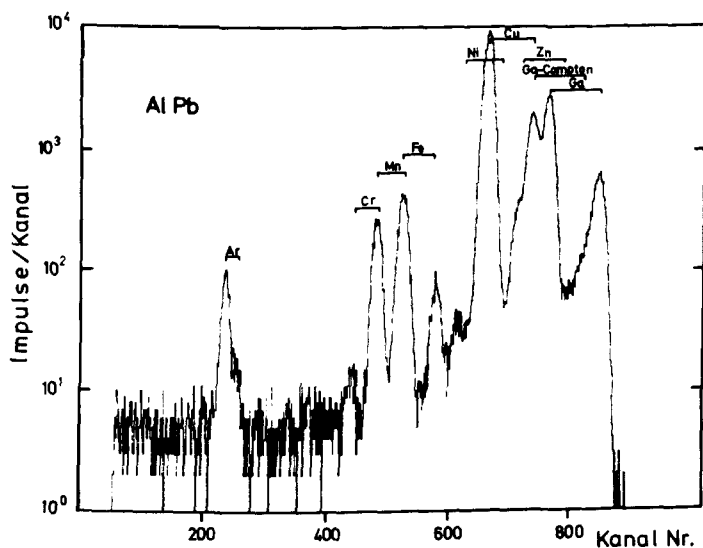


Abb. 14: Röntgenfluoreszenzspektrum von einer AlPb-Probe (Nr. 1) gemessen in Luft. Daher stammt auch die Argonlinie.

Element	Proben Nr.			
	1	2	3	4
Cr	1.0	0.24	0	1.9
Mn	1.0	0.89	0.94	0.91
Fe	1.0	0.51	0.50	0.99
Ni	1.0	0.57	0	1.4
Cu	1.0	0.81	0.85	0.91

Tabelle 2: Relative auf die Probe Nr. 1 bezogene Anteile verschiedener Elemente in verschiedenen Proben des handelsüblichen Werkstoffs AlPb

Bei der Bestimmung der Intensitäten wurde der Anteil der K -Linie des Mn in der K -Linie des Eisens berücksichtigt. Die durch die Gegenwart von Cu in der Al-Matrix verursachte sekundäre Anregung der Fluoreszenzstrahlung leichterer Elemente wurde in den Zahlen der Tabelle 2 vernachlässigt, da der Cu-Anteil in den Proben nur geringe Unterschiede aufweist. Auch blieb die Anregung der K-Strahlung von Mn bzw. Cr durch die K -Strahlung des Eisens bzw. K-Strahlung des Eisens unberücksichtigt. Zum Unterschied von AlPb enthält AlMg3 kein Cr und Zn und kaum Cu, hauptsächlich nur Fe in einer Konzentration, die vergleichbar ist mit der im AlPb (vgl. Abb. 15).

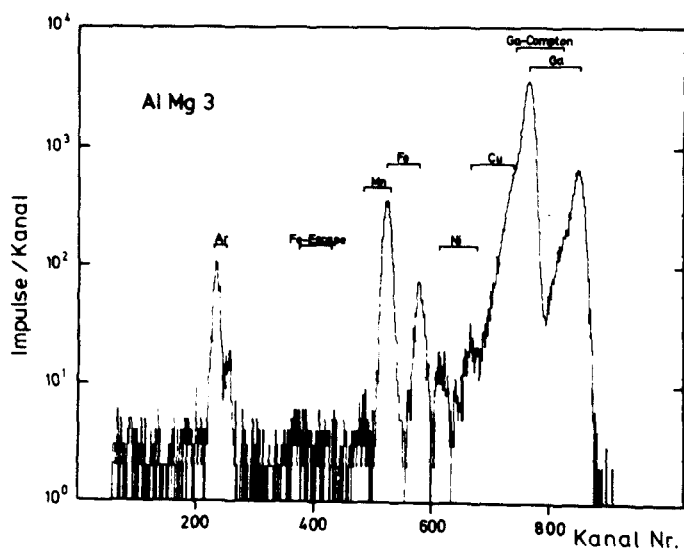


Abb. 15: Röntgenfluoreszenzspektrum einer AlMg3-Probe in gewöhnlicher Laborumgebung (Luft).

Auch zur Lösung anderer Probleme in der Meßtechnik kann die hier beschriebene Methode vorteilhaft eingesetzt werden. Für verschiedenste Arbeiten im Bereich der Grundlagenforschung benötigt man z. B. dünne Folien, die aus dem zu untersuchenden Material oft durch Aufdampfen im Vakuum hergestellt werden müssen. Häufig hat man nur unzureichende Kenntnis über die darin enthaltenen Targetverunreinigungen, die sich durch die Röntgenfluoreszenzmethode bequem fest-

stellen lassen. In solchen Fällen ist diese zerstörungsfreie Analyse der einzig gangbare Weg.

Die folgenden Abbildungen zeigen Anwendungsbeispiele aus anderen Gebieten. In der Keramik aus Westerwälder Ton (vgl. Abb. 16) ist auffallend viel Ti enthalten. Die geringen Anteile an S und Cl zeigen, daß die identifizierten Elemente hauptsächlich als Oxide vorliegen.

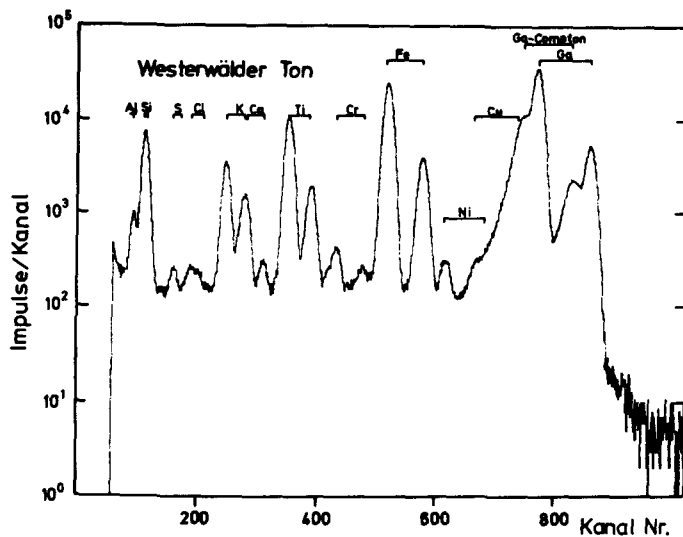


Abb. 16: Röntgenfluoreszenzspektrum von einer Bruchstelle eines alten Essigkruges aus Westerwälder Ton.

Eine auffallend andere Elementzusammensetzung mit wesentlich weniger Ti, K, Si und Al, aber deutlich mehr Mn und Cu besitzt ein Scherben (vgl. Abb. 17) aus einer Stelle des Lago di Monate bei Varese in Norditalien, wo früher Pfahlbauten errichtet waren.

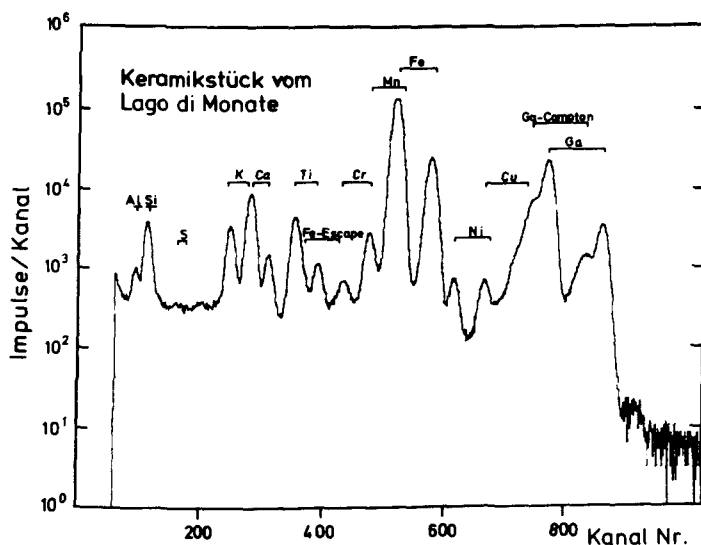


Abb. 17: Röntgenfluoreszenzspektrum von einem Scherben aus dem Lago di Monate.

Das Spektrum hat große Ähnlichkeit mit einer Gesteinsprobe von Amphibolit (vgl. Abb. 18). Das Amphibolitstück war ebenfalls in der Pfahlbautenregion vom Grund des Sees aufgelesen worden. Offenbar enthielt das Bindemittel im Scherben Ni und Cu (vgl. Abb. 17).

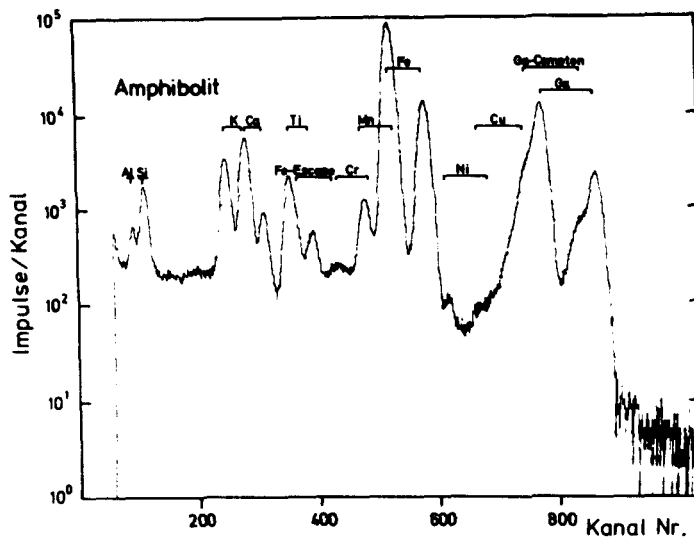


Abb. 18: Röntgenfluoreszenzspektrum eines Amphibolitstücks aus dem Lago di Monate.

Ein Beispiel aus der Geologie ist die Röntgenfluoreszenzspektroskopie von versteinertem Holz (vgl. Abb. 19). Das versteinerte Holz aus der Nähe des Petrified Forest National Park der USA in Arizona enthält neben dem Si etwas Eisen und sehr wenig Ca. Cl ist nur in Spuren vorhanden. Im Verlauf von 160 Millionen Jahren sind die Elemente in den Zellen des Holzes der Riesenbäume *Araucariaxylon arizonicum* aus dem Trias in einer gesättigten Kieselsäurelösung unter Einlagerung von Quarz ausgewaschen worden. Eisenoxyde geben dem versteinerten Holz die prächtige Farbe.

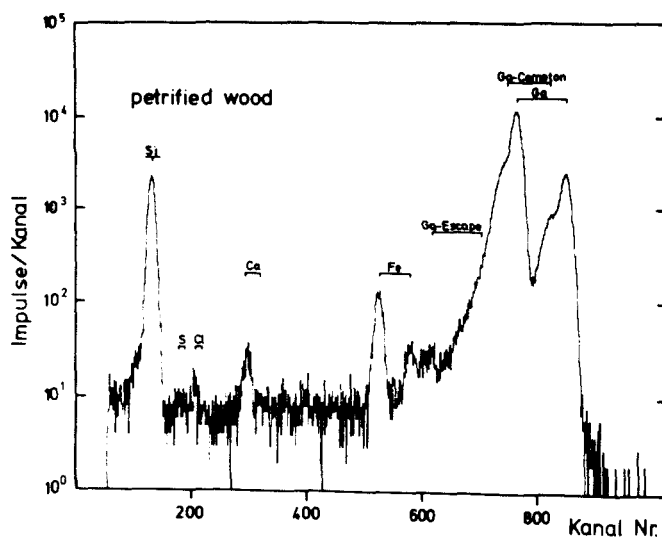


Abb. 19: Röntgenfluoreszenzspektrum von versteinertem Holz.

An einigen Beispielen läßt sich die Anwendbarkeit unserer Methode auf Proben aus dem Gebiet der Botanik demonstrieren. Die aus den Abbildungen 20 - 22 ersichtliche Nachweismöglichkeit mehrerer Elemente erlaubt die zeitliche Verfolgung von Imbalancen der Mineralien an ein und demselben lebenden Objekt. Bisher sind solche Untersuchungen unter Verwendung radioaktiv markierter Nährstofflösungen durchgeführt worden¹²⁾. Der Vorteil der hier vorgeschlagenen Methode ist die Tatsache, daß die Analyse ohne Beeinträchtigung des Wachstums erfolgen kann.

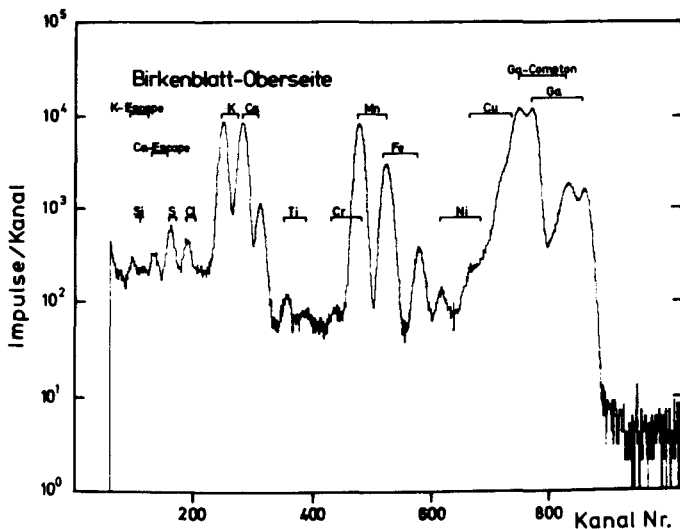


Abb. 20: Röntgenfluoreszenzspektrum von der Oberseite eines Birkenblattes.

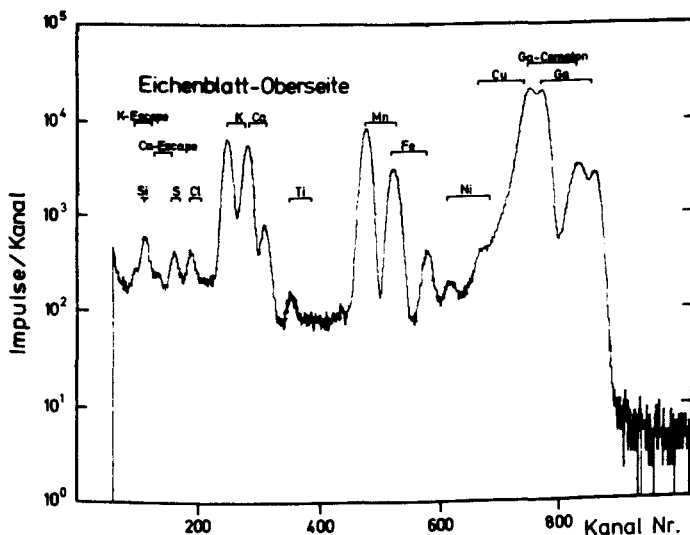


Abb. 21: Röntgenfluoreszenzspektrum einer Eichenblatt-Oberseite.

In den Abbildungen 20 und 21 fällt die hohe Sammeleigenschaft der Eichen- und Birkenblätter auf für die Elemente Mn und Fe. Vergleichsspektren, die an den Unterseiten dieser Blätter gemessen wurden, zeigen, daß die Spektren (Abb. 20 und 21) auch die im Staub (Abb. 10) enthaltenen Elemente erkennen lassen. Ein frisches Blütenblatt einer Rose (Abb. 22) enthält wesentlich weniger Mn und Fe

als die Eichen- und Birkenblätter und weist auch nicht die Verunreinigungen durch Staubablagerungen auf.

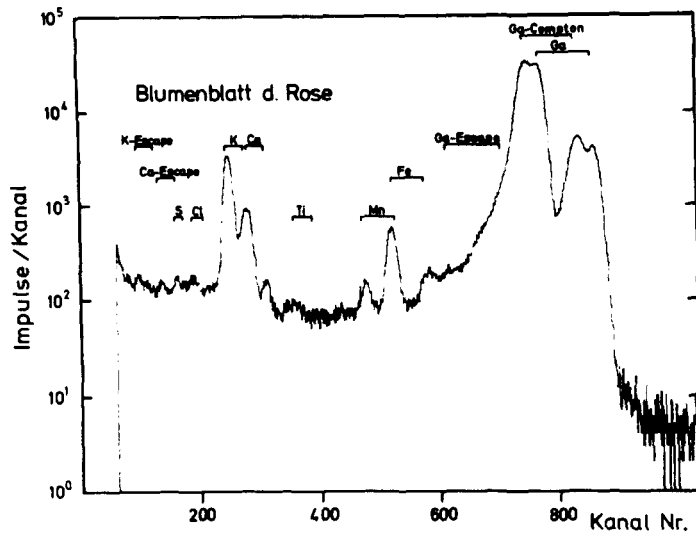


Abb. 22: Röntgenfluoreszenzspektrum von einem Blütenblatt einer Rose.

Auch Lebensmittel lassen sich fluoreszenzspektroskopisch analysieren. Die Abb. 23 zeigt den im Eiweiß vorhandenen relativ hohen Anteil an Schwefel. Offensichtlich lassen sich nach unserer Methode sehr einfach die Konzentrationen einer Reihe der für den Menschen essentiellen Spurenelemente in Nahrungsmitteln bestimmen.

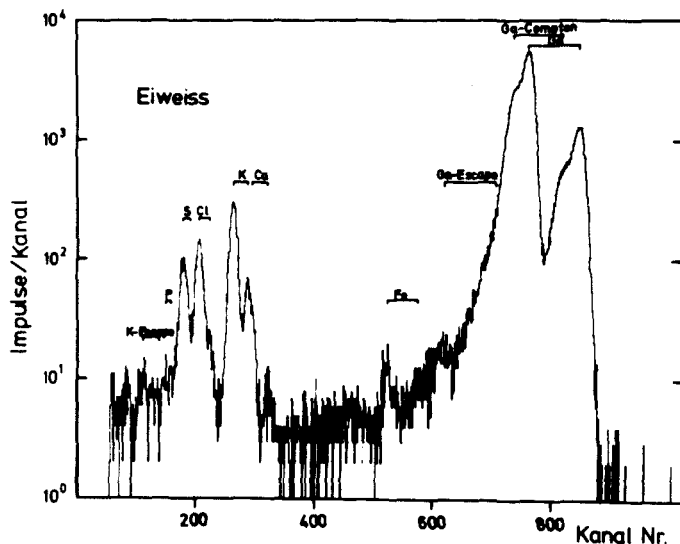


Abb. 23: Röntgenfluoreszenzspektrum von Hühnereiweiß. Für die Messungen wurde getrocknetes Eiweiß mit einer Massenbelegung von 4 mg/cm² auf ein Machery-Nagel Filter aufgebracht.

Die letzte Gruppe von Beispielen fällt in das Gebiet der Medizin (vgl. Abb. 24 - 26). Zur Aufnahme des Fluoreszenzspektrums von Blutplasma wurde ein Machery-Nagel-Filter etwa 10 min lang in das nach dem Zentrifugieren gewonnene Blutplasma gelegt und danach getrocknet. Das Filter wurde dadurch mit 25 mg/cm² Trocken-Blutplasma beladen. Auffallend sind hier die starken Linien des K und Fe. Im Spektrum des Blutserums findet man wesentlich weniger Kalium. Eisen, welches im Serum nur mit 1/5000 der Konzentration im Plasma vorliegt, ist nur als schwache Linie zu erkennen. Abb. 26 zeigt das Spektrum von Urin, welches

zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit durch Eindampfen auf 1/5 des Ausgangsvolumens konzentriert wurde.

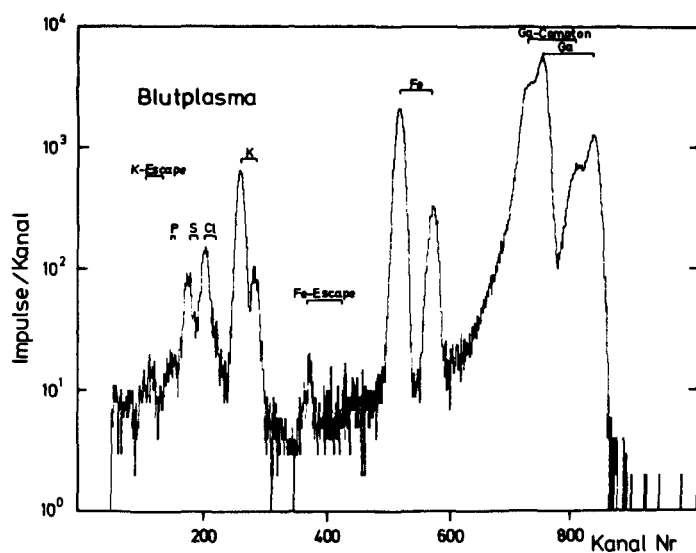


Abb. 24: Röntgenfluoreszenzspektrum von getrocknetem Blutplasma. Die Messung erfolgte wie alle diese Untersuchungen mit der Probe im Vakuum.

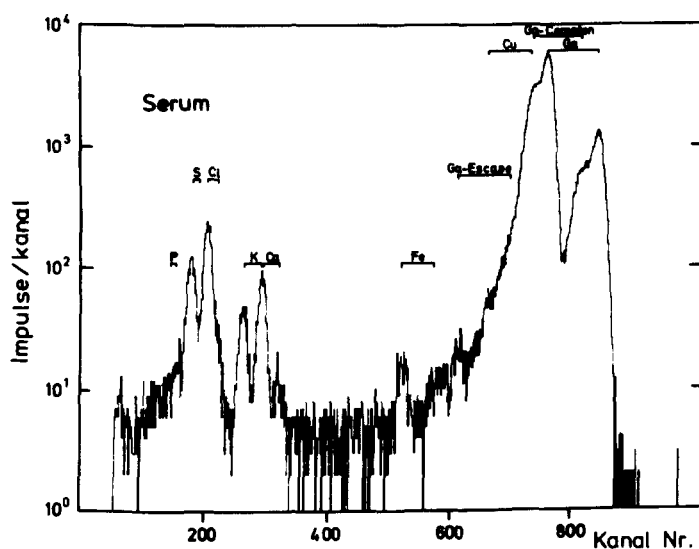


Abb. 25: Röntgenfluoreszenzspektrum von Blutserum.

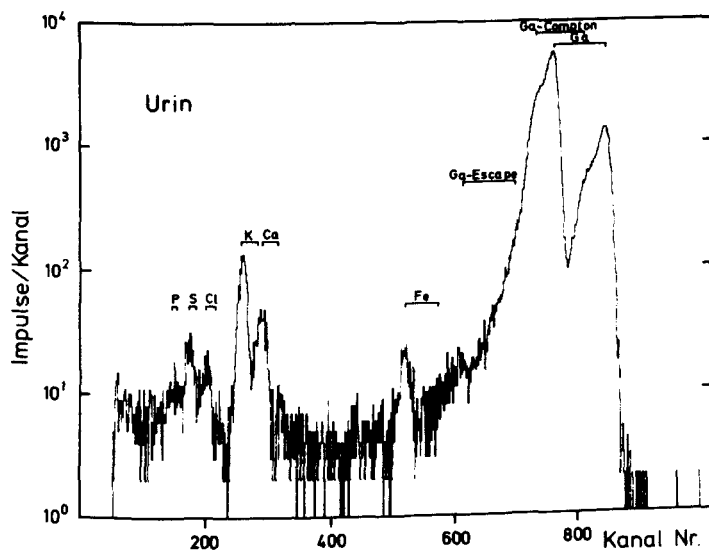


Abb. 26: Röntgenfluoreszenzspektrum von Urin.

6. Schlußfolgerung

Wie die genannten Beispiele zeigen, kann diese Analysenmethode in einem sehr breiten Gebiet der Forschung und Technologie eingesetzt werden.

Die Methode ist wegen der Absorption der Fluoreszenzstrahlung innerhalb der Probe auf die Untersuchung verhältnismäßig dünner Oberflächenschichten begrenzt und erlaubt bei Verwendung der ^{71}Ge -Quelle nur den Nachweis von Elementen mit $13 < Z < 30$. Ihre Vorteile sind die zerstörungsfreie Analyse praktisch beliebiger Objekte, die relativ leichte Transportierbarkeit der Apparatur, die Problemlosigkeit bei den Quellen auch hinsichtlich des Strahlenschutzes und die Möglichkeit der Vollautomatisierung.

Es sind auch Messungen durchgeführt worden¹³⁻¹⁵⁾, in denen die Nachweisempfindlichkeit für Spurenelemente durch Röntgenspektroskopie nach α -Teilchen-Beschuß ermittelt wurde. Da aber mit Protonen als Projektile stets höhere Empfindlichkeiten erreicht werden^{15,16)}, hat die Spurenelementanalyse mit α -Teilchen keine größere praktische Bedeutung. Die mit Protonen optimaler Energie^{15,17)} erfolgende Spurenanalyse ist vor allem dann eine sehr nützliche Methode, wenn es sich darum handelt unter besonderen Ortsauflösungsbedingungen zu arbeiten¹⁸⁾. Für die Analyse der in der Praxis meist vorliegenden Proben, wo Bereiche von 1 cm $\varnothing$ untersucht werden sollen, ist die hier beschriebene mit einer ^{71}Ge -Quelle arbeitende Röntgenfluoreszenzmethode viel weniger apparativ aufwendig, hinsichtlich der Durchführung einfacher und, da sie örtlich nicht gebunden ist, überall einsetzbar.

Wir danken Herrn Dr. K. Kemp herzlich für die Überlassung des Kopenhagener Staubfilters, welches er durch protoneninduzierte Röntgenspektroskopie quantitativ analysiert hat. Dadurch wurden unsere Empfindlichkeitsbestimmungen wesentlich vereinfacht. Wir danken auch Herrn Dr. Ch. Freiburg für Diskussion und wertvolle Hinweise.

Referenzen

- 1) A.M. Blochin, Physik der Röntgenstrahlen, VEB Verlag Technik Berlin 1957
- 2) R. Woldseth, X-Ray Energy Spectrometry, Kevex Corporation, Burlingame, California 1973
- 3) Wir möchten an dieser Stelle der Merlin-Gruppe der KFA herzlich für die Aktivierungen der Ge-Quellen danken.
- 4) Ge-Detektormaterial der Fa. Hoboken
- 5) Wir danken Herrn A. Hamacher herzlich für die Anfertigung der Ge-Scheiben
- 6) Wir danken Herrn M. Abdel Fattah für die Herstellung der Sinterquelle
- 7) Ch. Freiburg, Diskussionsvortrag, 11. Spektrometertagung, Montreux, 24.-26. 5. 1976.
- 8) P.R. Berington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill Book Company, New York 1969
- 9) Die Staubprobe aus Kopenhagen ist nach ihrer quantitativen analytischen Bestimmung durch Herrn Dr. Kemp uns für die Fluoreszenzmessungen freundlicherweise überlassen worden.
- 10) K. Kemp, private Mitteilung
- 11) U. Fanger, A. Lubecki, R. Pepelnik und H. Würz: In-situ Analyse demonstriert in der Schult-Lagerstätte Mittersill, Bericht der Gesellschaft für Kernforschung mbH Karlsruhe
- 12) J. Wienecke und F. Führ, Gartenbauwissenschaft 38 (1973) 91
J. Wienecke, Gartenbauwissenschaft 39 (1974) 57
- 13) R. Heckler, T. Mayer-Kuckuk, H. Mommsen, W. Seliger, Jahresbericht 1973-1974, p. 128, Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn
- 14) H.J. Stein, Annual Report 1974, p. 137, Institut für Kernphysik, Kernforschungsanlage Jülich
- 15) J.A. Cooper, Nucl. Instr. & Meth. 106 (1973) 525
- 16) F. Folkmann, J. Borggren und A. Kjeldgaard, Nucl. Instr. & Meth. 119 (1974) 117
- 17) F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huus und K. Kemp, Nucl. Instr. & Meth. 116 (1974) 487
- 18) R.V. Gentry, T.A. Cahill, N.R. Fletcher, H.C. Kaufmann, L.R. Medsker, J.W. Nelson und R.G. Flocchini, Phys. Rev. Letters 37 (1976) 11