



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Zentralabteilung Chemische Analysen

**Die Fundamentalparameter-Methode
für die Röntgenfluoreszenz-Analyse**

von

Christoph Freiburg

Walter Krumpen

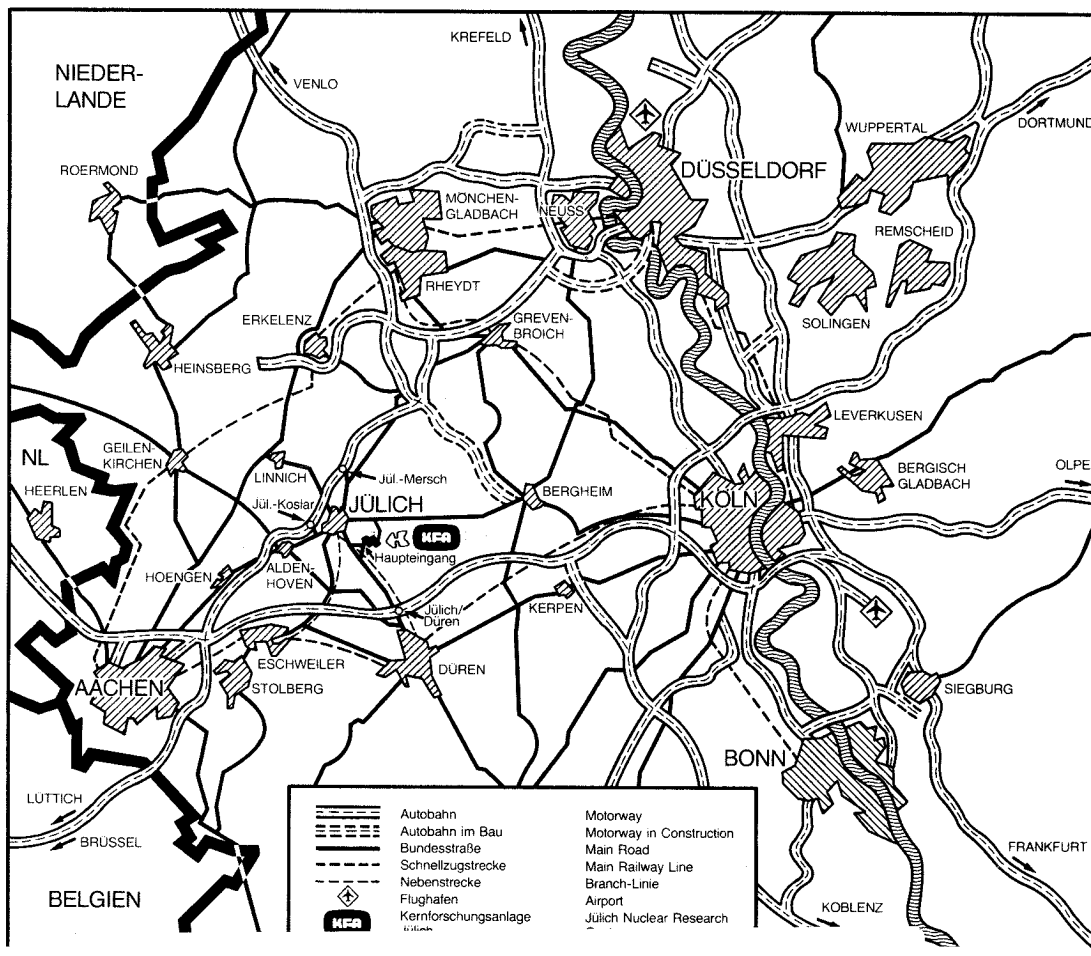
Marlene Melchers

Wolfgang Reichert

Jül-2301

August 1989

ISSN 0366-0885



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2301
 Zentralabteilung Chemische Analysen Jül-2301

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Die Fundamentalparameter-Methode für die Röntgenfluoreszenz-Analyse

von

Christoph Freiburg
Walter Krumpen
Marlene Melchers
Wolfgang Reichert

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
Einleitung	
Käufliche FP-Programme	3
Sherman's Formel für die Intensität und Erklärung der Symbole	4
Die Umformung nach Rousseau	5
Die COLA-Formel	6
Das NBSGSC-Programm	7
Das XRF11-Programm	10
Röhrenspektren	12
Physikalische Konstanten	14
Probenformen	15
Auswahl der Standards	17
Vollanalyse-Teilanalyse	18
Beispiele	19
Fehler	24
Literatur	27

Abstract

Zusammenfassung:

Die Fundamentalparameter-Methode für die Röntgenfluoreszenzanalyse führt mit einem oder wenigen Standards die quantitative Vollanalyse einer unbekannten Probe durch. Die Methoden und die Programme werden erläutert und über die Erfahrungen mit dem Sequenzspektrometer S-MAX, verschiedene Auftragsanalysen und Probenpräsentationen wird berichtet.

Summary

The method of fundamental parameters for XRF-analysis is intended to achieve a quantitative full analysis of an unknown sample by using only one standard or a few. The methods and the programs are explained. Experiences with the sequential spectrometer S-MAX, different analytical tasks and sample presentations are reported.

Keywords: FP-method and programs for XRF, standards for XRF, sample presentations.

Einleitung

Die Fundamentalparameter-Methode (FP) für die quantitative Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) ist eine Eichmethode, die einen oder wenige Multielement-Standards verwendet. Im Gegensatz zu anderen Eichmethoden erlaubt die FP-Methode jedoch deutlich unterschiedliche Konzentrationen von Standard und Probe. Allerdings ist der Stand der Technik noch nicht so weit, daß Elemente bestimmt werden könnten, die nicht im Standard zertifiziert oder wenigstens mit empfohlenen Gehalten angegeben werden. Im Prinzip sollte das z.T. möglich sein durch die Aufstellung von Kurven für die Empfindlichkeit und unterschiedliche Matrices und Interpolation zwischen den Elementen [1]. Inzwischen gibt es ein Programm, das mit Empfindlichkeitskurven und ohne Standards arbeitet [2], aber die erreichbaren Genauigkeiten genügen nur für semiquantitative Analysen. Die Bedingung, daß mindestens 1 Standard vorhanden ist, der alle zu bestimmenden Elemente mit zertifizierten Konzentrationen enthält, ist nicht leicht zu erfüllen. Oft erfüllen käufliche Standards diese Bedingung nicht. Dann ist die einzige Möglichkeit die Herstellung synthetischer Standards. Mögliche Probenformen sind Glasschmelzlinge [3], Pulvertabletten [4] oder Pulverpreßlinge mit HIP (High Isostatic Pressing) [5].

Die fundamentalen Parameter wie Massenabsorptionskoeffizienten, Fluoreszenzausbeuten etc. sind oft nur mit einer Genauigkeit von 5% bekannt. Außerdem muß die Probe mikro-homogen sein, d.h. die heterogenen Bereiche müssen -elementabhängig- kleiner als ein Mikrometer sein. Korngrößeneffekte werden ansatzweise durch einige Programme korrigiert [6]. Größere Körner ergeben in der Regel kleinere Intensitäten. Über entsprechende Fehler bei den Analysen wurde berichtet [7].

FP-Programme erlauben die Bestimmung aller für die RFA meßbaren Elemente. Die nicht meßbaren leichten Elemente (z.B. H bis F) beeinflussen jedoch die Matrix und müssen im Prinzip bekannt sein, evtl. durch Messungen mit anderen Methoden. Wenn einige Elemente als Rest zu 100% angegeben oder geschätzt werden, gibt das Fehler von Anfang an.

Die Summe aller Elemente wird berechnet, die Abweichung von 100% zeigt Fehler auf. Die Fehler können an Inhomogenitäten der Probe liegen (Korngrößeneffekte) und/oder an falsch geschätzten Eingaben nicht meßbarer, leichter Elemente und/oder an der Häufung der Einzelfehler der Konzentrationen gemessener Elemente. Die zertifizierte Konzentrationsangabe von Standards gibt einen Fehler der Bestimmung an, der bei der Eingabe des Konzentrationswertes für ein FP-Programm nicht berücksichtigt werden kann. Gleiches gilt für den Fehler der gemessenen Intensität, der lautet:

$$\sigma(I_N) = \sqrt{\frac{I_B}{t_B} + \frac{I_U}{t_U}} \quad (1)$$

mit I_N = Zählrate des Nettopeaks, I_B = Zählrate des Bruttopeaks, I_U = Zählrate des Untergrunds, t = Meßzeit.

Leider ist die Fehlerberechnung der FP-Programme unvollständig bis mangelhaft, weil die komplizierten Algorithmen und die Vielzahl der Parameter keine strikte Fehlerrechnung erlauben.

Die Entwicklung der umfangreichen, rechen- und speicherintensiven FP-Programme ist stürmisch wie die der Mini- und Mikrocomputer, und deshalb ist zu hoffen, daß die RFA noch schneller davon profitieren wird.

Käufliche FP-Programme

Fast alle großen Spektrometer-Hersteller bieten FP-Programme an, die on-line arbeiten. Diese Programme sind Teile der entsprechenden Pakete und selten einzeln käuflich. Die Nachrüstung älterer Spektrometer auf neuere Software ist leider nicht möglich, weil manche oder alle nicht steuerbar sind (z.B. kann die Hochspannung der Röhre nur mit der Hand eingestellt werden), oder weil Datenübertragung nicht vorgesehen ist, selbst wenn Mikroprozessoren schon vorhanden sind. Viele ältere FP-Programme sind von Criss (XRF-11) in Lizenz on-line adaptiert an verschiedene Spektrometer.

Neuere, preiswerte Programme (mit neuen Algorithmen) für PC's und off-line sind seit 3 Jahren erhältlich. Die neuesten Versionen dieser Programme sehen Datenübertragungen durch Speichermedien mit Code-Umwandlung vor.

Tabelle 1 zeigt eine Liste der käuflichen FP-Programme für die wellenlängendispersive RFA (Sequenzspektrometer).

Tabelle 1: Vertreiber von FP-Programmen		
Firma	Programmname	Bemerkungen
ARL	XRF-11	on-line
Claiss	CiROU	off-line, 24 Elemente
Criss	XRF-11	off-line, 20 Elemente
Philips	XRF-11	on-line (PW 1982)
Rainier	NBSGSC	off-line, 25 Elemente
Rigaku	Dataflex 370	on-line, 50 Elemente
Siemens	FP	on-line, 60 Elemente

Die Programme sind z.T. rechenintensiv. Einen Begriff davon gibt Tabelle 2.

Tabelle 2: Rechenzeiten der Alpha-Koeffizienten für ein Legierungsproblem mit 12 Elementen		
(CALC87 im NBSGSC-Programmpaket, Rainier-Software, 1987)		
Rechner: (MS-DOS)	Prozessor/Koprozessor: (Intel)	Zeit: (sec)
IBM PC-XT	4.77 MHz 8088 / 4.77 MHz 8087	1988
IBM PC-AT	6 MHz 80286 / 4 MHz 80287	1678
AT&T 6300	8 MHz 8086 / 8 MHz 8087	1078
COMPAQ 386	16 MHz 80386 / 16 MHz 80387	316

Im folgenden werden die physikalischen Grundlagen und die Algorithmen der verschiedenen Programme erläutert.

Sherman's Formel für die Intensität und Erklärung der Symbole [8]

$$I_i(\lambda_i) \approx \frac{E_i \cdot C_i}{\sin \psi_1} \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \frac{\mu_i(\lambda)}{\sum_j C_j \left(\frac{\mu_j(\lambda)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_j(\lambda_i)}{\sin \psi_2} \right)} \cdot \left[1 + \sum_j C_j \cdot \delta_{ij}(\lambda) \right] \cdot I_0(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$\text{mit } E_i = \frac{r_K - 1}{r_K} \cdot \omega_K \cdot g_{K\alpha} \quad (3)$$

$$\text{und } \delta_{ij} = \frac{D_{ij}}{2} \cdot E_j \cdot \mu_i(\lambda_j) \cdot \frac{\mu_j(\lambda)}{\mu_i(\lambda)} \cdot P_{ij}(\lambda) \quad (4)$$

$$\text{wobei } D_{ij} = 1 \text{ für } \lambda_0 \leq \lambda_k \leq \lambda_{abs,j} \text{ und } \lambda_j \leq \lambda_{abs,i} ; \text{ sonst } D_{ij} = 0 \quad (5)$$

$$\text{und } P_{ij}(\lambda) = \frac{\sin \psi_1}{\mu_p(\lambda)} \cdot \ln \left[1 + \frac{\mu_p(\lambda)}{\sin \psi_1 \cdot \mu_p(\lambda_j)} \right] + \frac{\sin \psi_2}{\mu_p(\lambda_i)} \cdot \ln \left[1 + \frac{\mu_p(\lambda_i)}{\sin \psi_2 \cdot \mu_p(\lambda_j)} \right] \quad (6)$$

$$\text{wobei } \mu_p(\lambda) = \sum_j C_j \cdot \mu_j(\lambda) \quad (7)$$

Es gelten folgende Abkürzungen:

i	=	Index des Meßelements bzw. der Meßlinie
j	=	Index des Störelements bzw. der Störlinie
k	=	Summen-Index für die angenäherte Integration
p	=	Kennzeichnung für den Massenabsorptionskoeffizienten der gesamten Probe (Gl. 6 und Gl. 7)
λ_i	=	Wellenlänge der Meßlinie
λ_0	=	untere Grenze der Wellenlänge (12,398/V)
$\lambda_{abs,i}$	=	Wellenlänge einer Absorptionskante
C_i	=	Gewichtsanteil eines Elements
$I_i(\lambda_i)$	=	Netto-Zählrate einer Meßlinie
$I_0(\lambda)d\lambda$	=	Verteilung des Röhrenspektrums im Intervall $d\lambda$
$\mu_i(\lambda)$	=	Massenabsorptionskoeffizient eines Elements für λ [cm^2/g]
$\mu_p(\lambda)$	=	Massenabsorptionskoeffizient der gesamten Probe für λ (Gl. 6 und Gl. 7)
ψ_1	=	Einfallswinkel der Primärstrahlung
ψ_2	=	Austrittswinkel der Fluoreszenzstrahlung
r_K	=	Absorptionssprung an der K-Kante einer Meßlinie (Gl. 3)
ω_K	=	Fluoreszenzausbeute der K-Meßlinie (Gl. 3)
$g_{K\alpha}$	=	Übergangswahrscheinlichkeit der $K\alpha$ -Linie in der K-Serie (Gl. 3)

Die Umformung nach Rousseau [9,10]

Die relative Intensität R_i ist definiert als

$$R_i = \frac{I_i(\lambda_i)}{I_i^1(\lambda_i)} \quad (8)$$

wobei $I_i^1(\lambda_i)$ die Intensität eines Rein-Element-Standards ist.

Es soll gelten

$$\sum_i C_i = 1 \quad (9)$$

Die folgenden Hilfsgrößen werden definiert

$$\mu_j^* = \frac{\mu_j(\lambda_k)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_j(\lambda_i)}{\sin \psi_2} \quad (10)$$

$$\beta_{ij}(\lambda_k) = \frac{\mu_j^*}{\mu_i^*} - 1 \quad (11)$$

$$W_i(\lambda_k) = \frac{\mu_i(\lambda_k) \cdot I_0(\lambda_k) \cdot \Delta \lambda_k}{\mu_i^* \left[1 + \sum_j C_j \cdot \beta_{ij}(\lambda_k) \right]} \quad (12)$$

Mit diesen Hilfsgrößen und nach einigen Umformungen gilt

$$C_i = R_i \frac{\sum_k W_i(\lambda_k) \left[1 + \sum_j C_j \cdot \beta_{ij}(\lambda_k) \right]}{\sum_k W_i(\lambda_k) \left[1 + \sum_j C_j \cdot \beta_{ij}(\lambda_k) \right]} \quad (13)$$

Wenn die eckigen Klammern in (13) aufgelöst werden und Zähler und Nenner durch $\sum_k W_i(\lambda_k)$ geteilt werden, erhält man

$$C_i = R_i \frac{1 + \sum_j C_j \alpha_{ij}}{1 + \sum_j C_j \rho_{ij}} \quad (14)$$

mit den Abkürzungen

$$\alpha_{ij} = \frac{\sum_k W_i(\lambda_k) \cdot \beta_{ij}(\lambda_k)}{\sum_k W_i(\lambda_k)} \quad (15)$$

$$\rho_{ij} = \frac{\sum_k W_i(\lambda_k) \cdot \delta_{ij}(\lambda_k)}{\sum_k W_i(\lambda_k)} \quad (16)$$

Gl. (14) ist die modifizierte Formel von Sherman. Sie zeigt, daß die gesuchte Konzentration C_i implizit mit allen anderen Konzentrationen C_j der Matrix zusammenhängt. Selbst die α_{ij} und ρ_{ij} sind konzentrationsabhängig.

Die COLA - Formel (Comprehensive Lachance) [11,12]

Die benutzte Gleichung ist eine Erweiterung der Gleichung von Claisse-Quintin und lautet:

$$C_i = R_i \left(1 + \sum_j \alpha'_{ij} C_j + \sum_j \sum_k \alpha'_{ijk} C_j C_k \right) \quad (17)$$

Dabei sollen die Symbole folgendes bedeuten:

α'_{ij} = Einflußkoeffizient des Elements j auf Element i

α'_{ijk} = Einflußkoeffizient der Elemente j und k auf Element i

k ist hier nicht mehr der Summenindex für die Integration (Formel 5 und 12 oben), sondern kennzeichnet den Einfluß eines dritten Elements auf das erste. Die α'_{ij} kennzeichnen nur binäre Effekte, die α'_{ijk} zusätzliche Kreuzeffekte.

Der allgemeinste Fall starker Beeinflussung läßt sich als Legierungssystem bezeichnen. Dafür gilt

$$\alpha'_{ij} = \alpha_1 + \frac{\alpha_2 C_m}{1 + \alpha_3(1 - C_m)} \quad (18)$$

wobei α_1, α_2 und $\alpha_3 \neq 0$ sind und

$$C_m = \sum_{i \neq j} C_j \quad (19)$$

die Matrix ohne das zu analysierende Element ist.

Durch Umstellung von (16) ergibt sich

$$\alpha'_{ijk} = \frac{1}{C_j C_k} \left\{ \frac{C_i}{R_i} - (1 + \alpha'_{ij} C_j + \alpha'_{ik} C_k) \right\} \quad (20)$$

Die α_1 , α_2 und α_3 in Gl.(18) werden aus hypothetischen binären Standards für die Elemente i und j berechnet; für die Berechnung der α'_{ijk} nach Gleichung (20) ist mindestens ein hypothetischer Standard für die Elemente i, j, k notwendig. Außerdem muß R_i mit der modifizierten Sherman Formel (Gl. 14) berechnet werden.

Das NBSGSC-Programm [13,14]

(National Bureau of Standards and Geological Survey of Canada)¹

Die Wahl der hypothetischen Standards ist zunächst beliebig; natürlich sollen sie einen großen Konzentrationsbereich abdecken. Aus praktischen Gründen wird folgendes festgelegt (l ist die Standardnummer, i ist die Elementnummer):

$\downarrow i \backslash l \rightarrow$	1	2	3	4
1	0.001	0.3	0.999	0.3
2	0.999	0.7	0.001	0.35
3	0	0	0	0.35

Für die ersten drei Standards lautet Gl. (18) dann

$$\alpha'_{ij}(l) = \alpha_1 + \frac{\alpha_2 C_2(l)}{1 + \alpha_3 C_1(l)} \quad (21)$$

mit $C_1(1)$ und $C_2(3) \approx 0$

und $C_2(1)$ und $C_1(3) \approx 1$

Daher gilt

$$\alpha_1 = \alpha'_{ij}(3) \quad (22)$$

$$\alpha_2 = \alpha'_{ij}(1) - \alpha'_{ij}(3) \quad (23)$$

$$\alpha_3 = \frac{\{[\alpha'_{ij}(1) - \alpha'_{ij}(3)] \cdot C_2(2) - \alpha'_{ij}(2) + \alpha'_{ij}(3)\}}{[\alpha'_{ij}(2) - \alpha'_{ij}(3)] \cdot C_1(2)} \quad (24)$$

Gl. (24) erhält man durch Einsetzen von α_1 und α_2 in Gl.(21) mit $l = 2$. Der Koeffizient α_3 muß mit höherer Genauigkeit berechnet werden wegen der Differenzenbildung.

Die α'_{ijk} werden mit Gl.(20) für $C_i = 0.3$, $C_j = 0.35$ und $C_k = 0.35$ (Standard 4) bestimmt. Die in Gl.(20) erforderlichen binären Koeffizienten α'_{ij} und α'_{ik} werden für $C_i = 0.3$, $C_j = 0.7$ und $C_i = 0.3$, $C_k = 0.7$ (Standard 2) berechnet.

¹ Erhältlich von Rainier Software Inc. für MS-DOS

Dieser allgemeinste Fall ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, und $\alpha'_{ijk} \neq 0$) ist der einer starken Interelement-Beeinflussung, wie er bei Legierungen mit vielen Komponenten gefunden wird (z.B. Ni-Basislegierungen).

Für Pulverpresslinge aus Oxiden (z.B. Zementpulver) ist $\alpha_3 \approx 0$, wodurch Gl.(16) identisch mit der von Claisse-Quintin wird. Für diesen Fall werden Standard 1 und Standard 3 abgeändert:

$$\begin{array}{ll} C_1(1) = 0.2 & C_1(3) = 0.8 \\ C_2(1) = 0.8 & C_2(3) = 0.2 \end{array}$$

und die 2 Unbekannten α_1 und α_2 mit den 2 Gleichungen

$$\alpha'_{ij}(1) = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot C_2(1) \quad (25)$$

$$\alpha'_{ij}(3) = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot C_2(3) \quad (26)$$

bestimmt. Die gekreuzten Koeffizienten α'_{ijk} werden wie im vorhergehenden Legierungsfall bestimmt.

Der dritte, einfachste Fall ist der von Glasschmelzlingen. Hier sind α_2 und $\alpha_3 \approx 0$. Auch α'_{ijk} ist ≈ 0 , weil das Glasflußmittel der überwiegende Bestandteil ist. Dadurch wird aus Gl.(16) die alte Lachance-Traill-Gleichung.

Bisher wurden in diesem ersten Programmteil nur hypothetische Standards benutzt und theoretische R_i berechnet. Im zweiten Teil des Programms werden reale Multielement-Standards (Kenzeichnung: *st*) gemessen und mit der COLA-Formel (16) aus den C_i^s die R_i^s berechnet. Diese R_i^s werden in Eichkurven gegen die gemessenen I_i^s aufgetragen. Die Darstellung einer Eichkurve kann gewählt werden als

1. Gerade mit Achsenabschnitt
2. Quadratische Parabel mit Achsenabschnitt
3. Gerade durch den Nullpunkt
4. Quadratische Parabel durch den Nullpunkt

Zwar erlaubt das Programm auch die Benutzung von Reinelement-Standards, doch die Genauigkeit wird besser bei der Benutzung von guten Multielement-Standards.

Im dritten Teil des Programms werden aus den gemessenen Intensitäten I_i^u einer unbekannten Probe (Kennzeichnung: *u*) mit Hilfe der Eichkurve die R_i^u bestimmt. Diese R_i^u werden in die COLA-Formel eingesetzt (für n Elemente n Gleichungen) und die C_i^u werden bestimmt, evtl. iterativ.

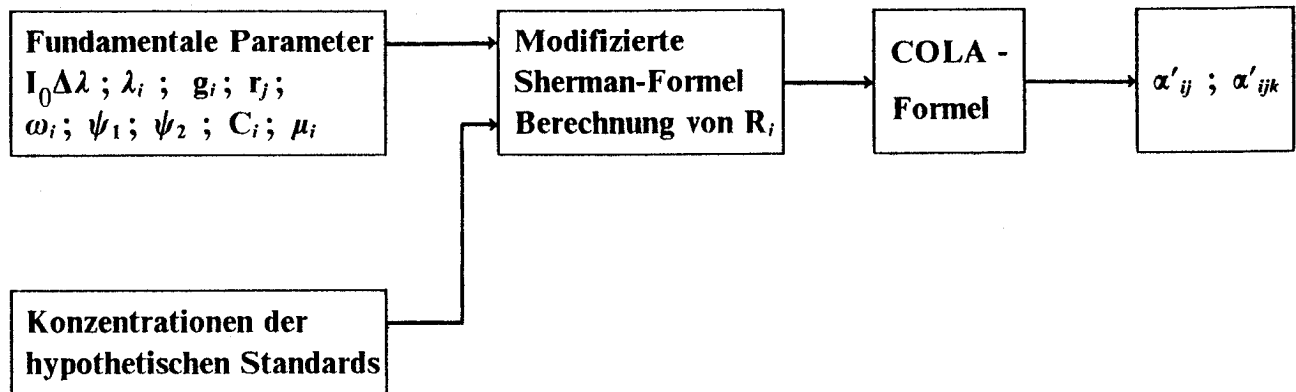
Figur 1: Flußbild des NBSGSC-Programms

Eingabe:

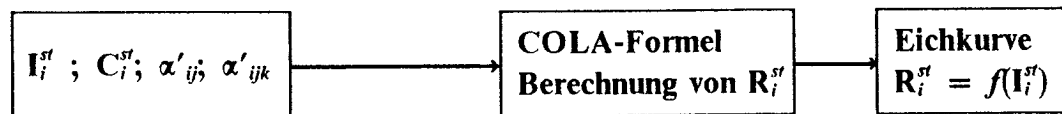
Programm:

Ausgabe:

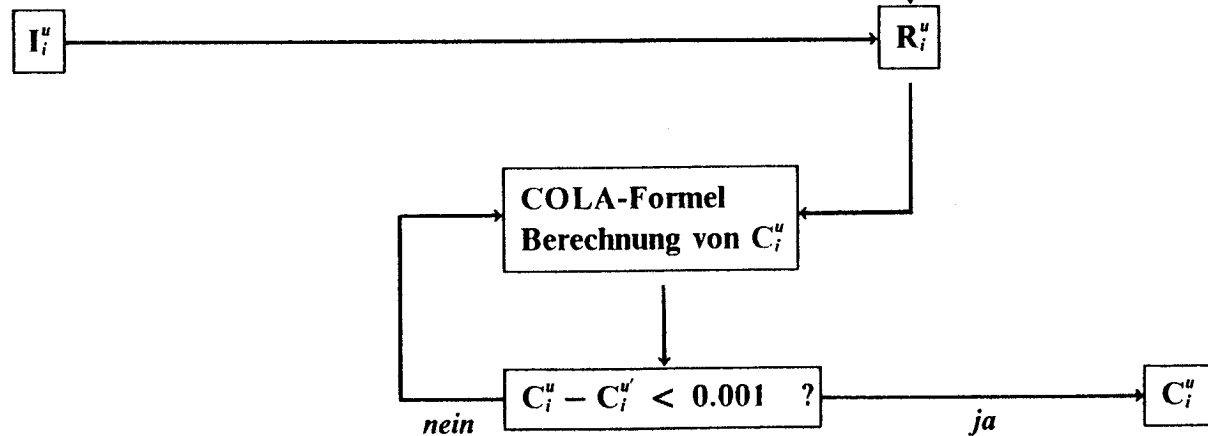
Schritt 1: Berechnung der Koeffizienten



Schritt 2: Eichung



Schritt 3: Berechnung der unbekannten Konzentration



Das XRF11-Programm

Diese Software stammt von Criss aus dem Jahre 1968 [15]. Sie wurde ursprünglich von damaligen Großrechnern auf die PDP11 (DEC) übertragen [16] und im Laufe der Zeit modifiziert, verbessert und heute noch oft angewandt. Der Algorithmus ist rechenintensiv, weil mehrere Iterationen und Berechnungen des Integrals (2) notwendig sind. Bei dem im nachfolgenden beschriebenen Algorithmus werden keine hypothetischen Standards benutzt.

In Gl.(8) wird die relative Intensität R_i auf die eines fiktiven Rein-Element-Standards bezogen:

$$R_i = \frac{I_i(\lambda_i)}{I_i^1(\lambda_i)} \quad (8)$$

In Praxi wird die Intensität einer unbekannten Probe up auf die Intensität eines realen Multi-Element-Standards st bezogen:

$$r_i^{up} = \frac{I_i^{up}}{I_i^{st}} = \frac{R_i^{up}}{R_i^{st}} \quad (27)$$

Wegen der Benutzung von relativen Intensitäten entfällt der Faktor $\frac{E_i}{\sin \psi_1}$ in Formel (2). Durch Umformung von (27) und Einsetzen von (8) ergibt sich:

$$R_i^{up} = \left(\frac{I_i^{up}}{I_i^{st}} \right)_{\text{gemessen}} \cdot \left(\frac{I_i^{st}}{I_i^1} \right)_{\text{berechnet}} \quad (28)$$

Nun sollen die C_i iterativ berechnet werden. Dazu werden

die R_i normiert auf $\sum \bar{R}_i = 1$
und als Anfangswerte

$$(C_i)_0 = \bar{R}_i \quad (29)$$

gesetzt. Mit diesen C_i werden theoretische relative Intensitäten $(\bar{R}_i)_0$ berechnet, die von den gemessenen $\bar{R}_i$ abweichen. Mit einer geeigneten Interpolationsformel werden die C_i korrigiert, z.B.

$$(C_i)_{n+1} = \frac{\bar{R}_i}{(\bar{R}_i)_n} \cdot (\bar{C}_i)_n \quad (30)$$

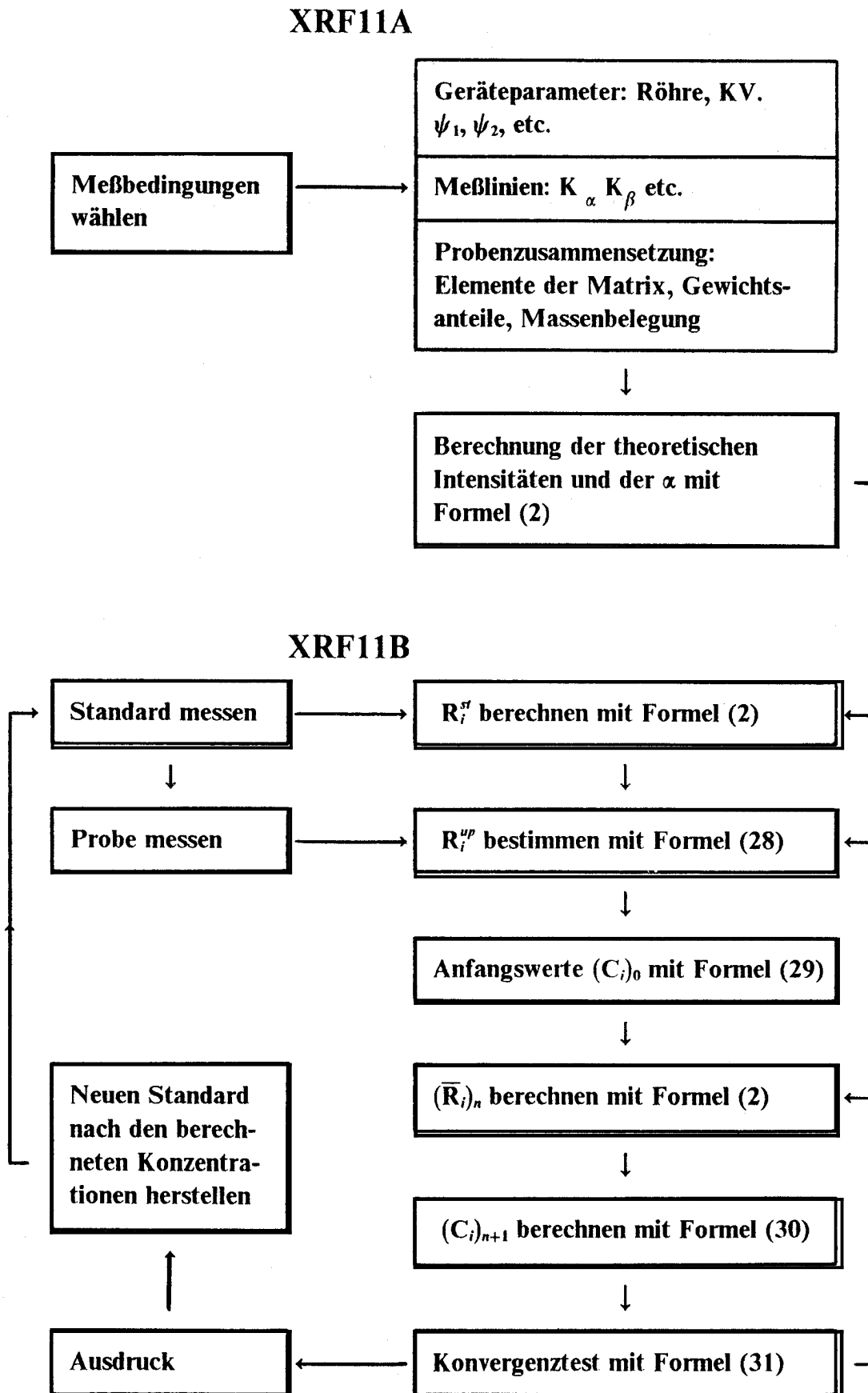
Die $(C_i)_{n+1}$ werden wieder auf $\sum (\bar{C}_i)_{n+1} = 1$ normiert.
Wenn

$$(\bar{C}_i)_{n+1} - (\bar{C}_i)_n < 0.001 \quad (31)$$

für alle C_i ist, wird die Iteration beendet.

Nicht messbare Elemente (C,N,O,H etc.) können mit konstanten Gewichtsanteilen berücksichtigt werden.

Figur 2: Flußbild der FP-Methode (Dataflex 360, Rigaku, Criss)



Röhrenspektren [15]

Die Intensität des Bremsspektrums ($I_B(\lambda) \cdot \Delta\lambda$) hat die Einheit: Photonen pro Raumwinkeleinheit pro einfallendes Elektron. Die Formel für das Bremsspektrum lautet

$$I_B(\lambda) \cdot \Delta\lambda = 2.72 \cdot 10^{-6} \cdot Z \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot f \cdot W \cdot \Delta\lambda \quad (32)$$

Z ist die Ordnungszahl, f ein Korrekturfaktor für die Selbstabsorption der Anode und W ein Korrekturfaktor für die Absorption des Be-Fensters.

Die Intensitäten der charakteristischen Linien der Anode ($I_C(\lambda) \cdot \Delta\lambda$) haben dieselbe Einheit wie $I_B(\lambda) \cdot \Delta\lambda$.

Es gilt

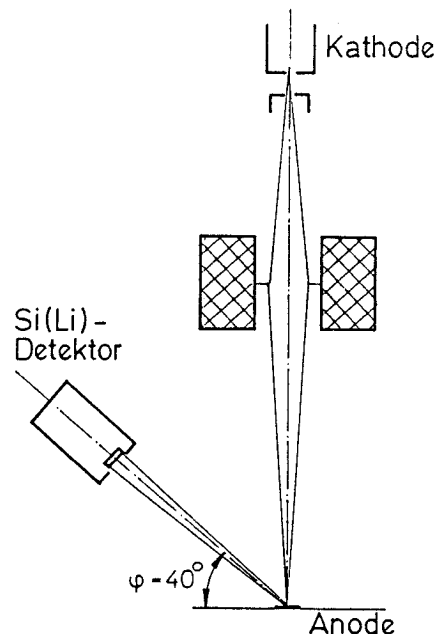
$$\frac{I_C(\lambda) \Delta\lambda}{I_B(\lambda) \Delta\lambda} = e^{0.5 \left(\frac{V_0 - 1}{1.17 V_0 + 3.2} \right)^2} \cdot \left[\frac{a}{b + Z^4} + d \right] \cdot \left[V_0 \cdot \frac{\ln V_0}{(V_0 - 1)} - 1 \right] \quad (33)$$

V_0 ist die Überspannung (das Verhältnis der Röhrenspannung zur Anregungsenergie einer Atomschale) und

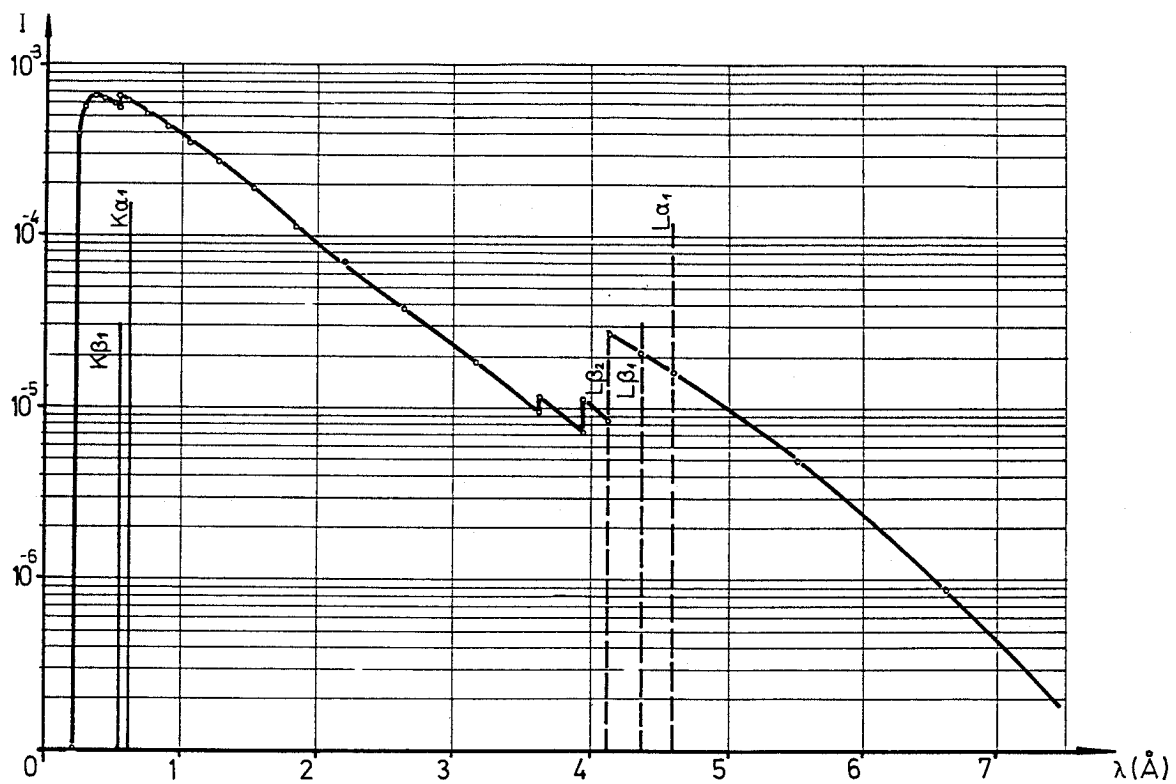
a, b und d sind Fit-Parameter für verschiedene Röhrenlinien (z.B. Rh $K\alpha$ und Rh $K\beta$).

Die durch Formel(32) und (33) berechneten bzw. approximierten Röhrenspektren stammen ab von gemessenen. Die Messungen erfolgen mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde (bzw. EDX-Zusatz am REM) an reinen, dicken, polierten Metallscheiben als Anode, vergl. Fig. 3.

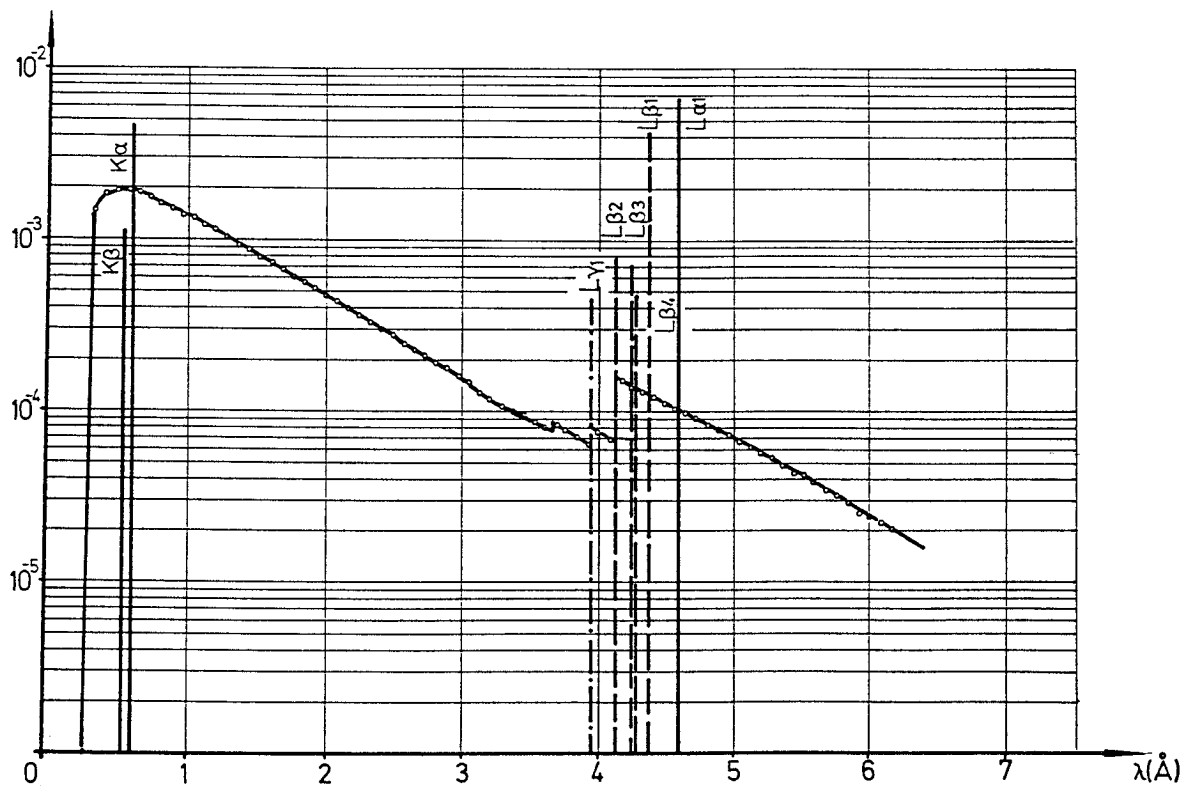
Figur 3: Messung des Spektrums mit der Mikrosonde. Die Anode ist ein reines Metall. φ ist der Anoden-Austrittswinkel.



In Fig. 4a und 4b wird das Spektrum für dieselbe Rh-Endfenster-Röhre gezeigt, berechnet mit verschiedenen Programmen. Der Vergleich zeigt, daß die Bremsspektren sehr ähnlich sind, daß bei der älteren Version viele Linien der L-Serie fehlen und daß bei der K-Serie starke Höhenunterschiede sind und daß der K-Absorptionssprung bei der neueren Version fehlt, weil das $\Delta\lambda$ -Intervall in diesem Bereich zu groß ist (was bei den berechneten Tabellen besser als in der graphischen Darstellung zu erkennen ist).



Figur 4a: Spektrum für eine Machlett-Endfensterröhre, berechnet mit XRF11B
 Probeneintrittswinkel $\psi_1 = 63^\circ$, Probenaustrittswinkel $\psi_2 = 40^\circ$.



Figur 4b: Spektrum für dieselbe Röhre wie in Fig. 4a, aber mit NBSGSC berechnet.

Physikalische Konstanten

Auf Seite 4 werden u.a. die physikalischen Konstanten genannt, die für die quantitative Auswertung erforderlich sind. Am wichtigsten sind die Massenabsorptionskoeffizienten, die nach Thinh und Leroux [18] mit der Interpolationsformel

$$\mu = c \cdot E_{ab} \cdot \lambda^m \quad (34)$$

berechnet werden. E_{ab} ist die Energie der unteren Absorptionskante, die das Intervall zwischen zwei Absorptionskanten (z.B. $K > E > L_1$) begrenzt. c ist eine für jeden Absorber und jedes Intervall verschiedene Konstante. m ist in einem Intervall (zwischen zwei Kanten) konstant und schwankt sonst von 2.3 bis 3.0. Die Energien der Kanten werden Tabellen entnommen [19].

Als Beispiel sei μ für Ca $K\alpha$ als Strahler und Cu als Absorber nach (34) berechnet:

$$\text{Cu } L_1 = 1,0961 \text{ keV}; \quad \text{Ca } K\alpha = 3,3599 \text{ \AA};$$

$$\mu = 14,2775 \cdot 1,0961 \cdot 3,3599^{2,730} = 427,94 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Andere Interpolationsformeln und neuere Vergleiche sind in der Literatur zu finden [20,21].

Diese Interpolationsformeln werden immer durch Approximationen an - z.T. ungenaue - gemessene Werte ermittelt und haben entsprechende Unsicherheiten.

Die Anregungsfaktoren E_i sind das Produkt dreier Wahrscheinlichkeiten (vergl. Seite 4) [22]

$$E_i = \frac{r_K - 1}{r_K} \cdot \omega_K \cdot g_{K\alpha} \quad (3)$$

Dabei ist

$$J_K = \frac{r_K - 1}{r_K} \quad (35)$$

der erste Faktor und gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß das absorbierte einfallende Photon die K-Schale anregt (und nicht die L oder M-Schale). Für die Kanten der L-Schale gelten andere Faktoren J_{L1} , J_{L2} und J_{L3} [23]. Die J_K -Werte können im Bereich $10 \leq z \leq 70$ durch

$$J_K = 0,915 - 0,0014 \cdot z \quad (36)$$

approximiert werden [22] (z ist die Ordnungszahl).

Der zweite Faktor ω_K heißt Fluoreszenzausbeute und gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß der Elektronenübergang (von L oder von M nach K) ein $K\alpha$ - oder $K\beta$ -Photon auslöst (und nicht ein Auger-Elektron). Die ω_K -Werte können approximiert werden [24] durch

$$\omega_K = \left(1 + \frac{a}{z^4}\right)^{-1} \quad (37)$$

mit $a = 0,8 \cdot 10^6$ für $10 \leq z \leq 30$

und $a = [0,8 + 0,01(z - 30)] \cdot 10^6$ für $30 \leq z \leq 70$.

Für die ω_L gelten andere Approximationen [22].

Der dritte Faktor $g_{K\alpha}$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit, daß ein $K\alpha$ -Photon in der K-Serie emittiert wird (und nicht ein $K\beta$ -Photon: $g_{K\alpha} + g_{K\beta} = 1$).

Die $g_{K\alpha}$ lassen sich durch die folgenden Ausdrücke approximieren [25]

$$g_{K\alpha} = 1,052 - 4,39 \cdot 10^{-4} \cdot z^2 \quad \text{für } 11 \leq z \leq 19 \quad (38a)$$

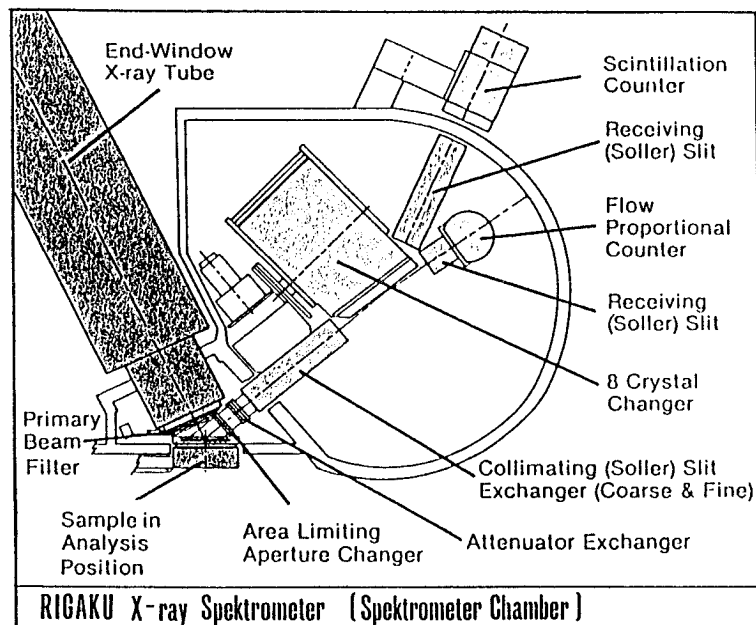
$$g_{K\alpha} = 0,896 - 6,575 \cdot 10^{-4} \cdot z \quad \text{für } 20 \leq z \leq 29 \quad (38b)$$

$$g_{K\alpha} = 1,0366 - 6,82 \cdot 10^{-3} + 4,815 \cdot 10^{-5} \cdot z^2 \quad \text{für } 30 \leq z \leq 60 \quad (38c)$$

Für die $g_{L\alpha_{1,2}}$ gelten andere Berechnungen [22,26].

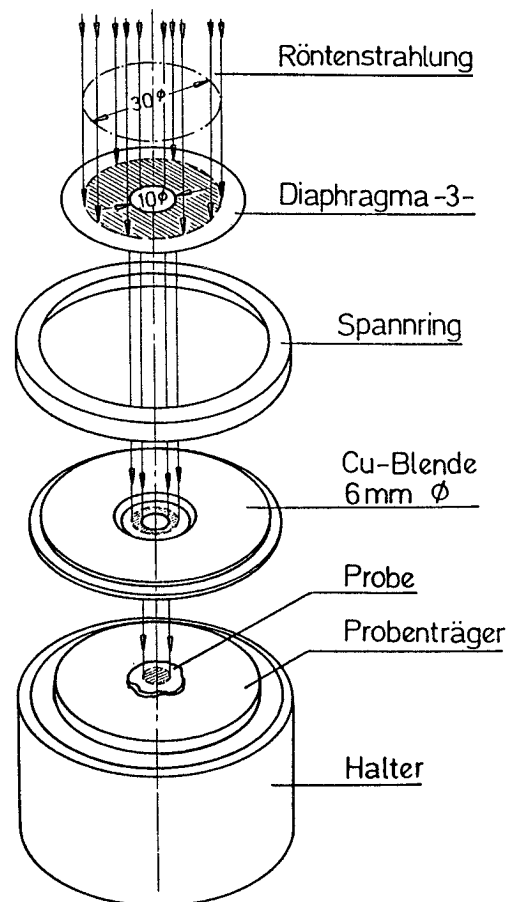
Probenformen

Alle Proben sollen eine ebene, glatte Fläche für die Messung haben, maximal $4,5 \text{ cm } \phi$. Der Grobfokus der Rh-Endfensterröhre des S-MAX in der ZCH hat $3 \text{ cm } \phi$. Alle kleineren Durchmesser gehen auf Kosten des Signal-Untergrund-Verhältnisses und damit auf Kosten der Genauigkeit und der Nachweisgrenze. Kleinere Durchmesser sind einstellbar durch eine Lochblende (Diaphragma) im Strahlenausgang hinter der Probe (vergl. Fig. 5) für 1, 2 und 3 $\text{cm } \phi$. Noch kleinere Durchmesser lassen sich mit Probenmasken (z.B. aus Elektrolyt-Kupfer) realisieren (Fig. 6).



Figur 5: S-MAX, Spektrometerkammer.

Links die Machlett-Endfenster-Röhre, unten die Probe. Rechts direkt neben der Probe die Lochblende zur Begrenzung des Probendurchmessers auf 1, 2 oder 3 cm .



Figur 6: Probenhalter mit Probenmaske aus Elektrolyt-Kupfer mit $6 \text{ mm } \phi$

Alle Proben sollen unendlich dick für Röntgenstrahlen sein. Die unendliche Dicke ist von den linearen Absorptionskoeffizienten abhängig und läßt sich nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz berechnen:

$$x = \frac{1}{\mu \cdot \rho} \cdot \ln \frac{I_0}{I} \quad (39)$$

ρ ist die Dichte, μ ist der Massenabsorptionskoeffizient, und das Verhältnis von einfallender Intensität I_0 zur transmittierten Intensität I wird z.B. = 100 gesetzt für unendliche Dicke. Für Rh $K\alpha$ als Strahler und Fe als Absorber ist $x = 239 \mu m$ und für Rh $K\alpha$ als Strahler und C als Absorber ist $x = 5,07 cm$. Es ist also bei einer Matrix aus leichten Elementen schwierig, eine unendliche Schichtdicke einzuhalten. Selbstverständlich ist es möglich, die Dicke als unbekannten Parameter durch RFA-Messungen zu bestimmen. Entsprechende Algorithmen sind im NBSGSC und im XRF11-Programm vorgesehen.

Alle Proben sollen mikro-homogen sein. Für Pulverkörner gilt als Faustformel, daß die mittlere Korngröße

$$x \leq \frac{0.2}{\mu \cdot \rho} \quad (40)$$

sein soll [27]. Das ergibt für Pb $L\alpha_1$ als Fluoreszenzstrahlung und Pb als Matrix Soll-Korngrößen von $1,5 \mu m$. Solche Korngrößen sind oft schwer zu erreichen und mit einem Lichtmikroskop nicht besser als mit einer Genauigkeit von $0,5 \mu m$ zu messen. Mikro-heterogene Proben sind aber nicht nur Pulverproben, sondern auch polykristalline Metallstücke.

Ein Nachteil der RFA ist die erforderliche Probenmenge für Pulvertabletten. Um dies zu vermeiden, wurden spot-Präparationstechniken auf Filterpapier vorgeschlagen, z.B. Befestigung von 20 mg Pulver auf Filterkreuzen mit Nagellack [28,29]. Derartige Probenformen erfordern aber auch sehr feine Pulver; eine Kontrolle der Richtigkeit ist das wiederholte, feinere Mahlen des Pulvers und Verfolgung der Analysensignale. Unbekannte Proben und Standards müssen gleiche Korngrößen haben.

Eine weitere Probenform ist das Auf-Pipettieren von $20 \mu l$ Flüssigkeit auf Filterkreuze und anschließendes Eintrocknen. Arbeitsstandards sind hier besonders leicht herzustellen, obwohl keine hohen Anforderungen an das Verhältnis Signal : Untergrund gestellt werden können.

Stückförmige Proben müssen oft geschnitten (Draht-Erodier-Maschine mit deionisiertem Wasser), geschliffen und poliert werden. Schleif- und Poliermittel sollen sorgfältig ausgewählt werden (SiC wäre schädlich, wenn Si bestimmt werden soll). Die Oberflächen können kontrolliert werden auf Rauigkeit und Balligkeit mit einem Oberflächen-Rauhigkeitsmeßgerät (DEKTAK). Schleifen und Polieren kann wiederholt geschehen, um Fehler bei der Probenvorbereitung zu erkennen und die Richtigkeit zu kontrollieren.

Sehr aufwendig als Probenvorbereitung ist die Herstellung von Glasschmelzlingen. Sie wird hauptsächlich für mineralische Proben eingesetzt. Die FP-Programme klassifizieren folgende Probenformen: Legierungen, Pulverpreßlinge aus Oxiden und Glasschmelzlinge (s.o.).

Auswahl der Standards

Dies ist ein sehr wesentlicher Punkt für die quantitative RFA. Es ist das erklärte Ziel der RFA-FP-Methode, mit minimal einem Standard für eine unbekannte Probe auszukommen, was gegenüber der sogenannten Regressionsanalyse [30,31] ein großer Vorteil ist. Allerdings sollen in diesem einen Standard alle Elemente der Probe vorhanden und möglichst zertifiziert sein - auch die nicht meßbaren leichten Elemente.

Die Wirklichkeit sieht leider oft ganz anders aus. Dies läßt sich am Beispiel der Analyse von Kohleflugasche verdeutlichen. Ein möglicher Standard ist BCR 38 Minor and trace elements in fly ash from pulverized coal [32]. Die dafür benutzten Analysenmethoden enthalten keine RFA. 9 Elementgehalte werden zertifiziert, von denen Hg und Cd an der Nachweisgrenze der RFA sind, 4 Elementgehalte werden nur empfohlen, und es wird erwähnt, daß die Matrix hohe Anteile von Si- und Al-Oxiden enthält und daß der Wassergehalt durch Trocknen über P_2O_5 (24 h) entfernt werden kann. Mit der RFA wurden mit der im vorigen Kapitel erwähnten Spottechnik und semiquantitativen Methoden noch Mg, K, Ca, Ti neben Al und Si in BCR 38 gemessen [28]. Für eine Multielement-Analyse von Kohleflugasche mit der RFA ist BCR 38 nur bedingt geeignet.

Geeigneter ist dafür der Standard NBS 69b Bauxite, Arkansas [33]. Bei diesem Standard werden 14 Elementgehalte (als Oxide) zertifiziert, u.a. die Hauptbestandteile Al_2O_3 und SiO_2 , 1 Elementgehalt wird empfohlen und der Glühverlust wird angegeben, aber keine Feuchtigkeit. Angaben zu Ni, Cu, Zn, As und Pb fehlen für NBS 69b (Cu, Zn, As und Pb-Gehalte werden für BCR 38 zertifiziert, der Ni-Gehalt wird empfohlen). Es soll hier offen bleiben, ob diese 5 Spurenelemente in NBS 69b abwesend sind, oder ob sie mit den benutzten Methoden nicht bestimmt werden konnten, oder ob sie für die geologische Prospektion und technische Verarbeitung von Bauxit nicht interessieren. Die Summe aller Oxide plus Glühverlust ist 100,87%.

Leider lassen sich NBS 69b und BCR 38 für die RFA von Kohleflugasche nur indirekt kombinieren. Der Hauptgrund dafür ist, daß die FP-Methode nur anwesende oder abwesende Elemente kennt, aber nicht unbestimmte. Die Angabe des Glühverlusts hilft auch nicht viel, besser ist eine C,S- bzw. N,O- bzw. C,H,N-Analyse [34,35,36].

Ein möglicher Weg der Multielementanalyse von Kohleflugasche mit der RFA-FP-Methode ist der folgende:

1. C,H,S,N,(O)-Analyse von BCR 38, NBS 69b und der Probe mit Verbrennungsautomaten.
2. RFA-FP-Analyse von BCR 38 mit NBS 69b als Standard. Dabei werden Ni, Cu, Zn, As und Pb-Gehalte nicht gemessen, sondern vorgegeben.
3. Die so bestimmten Gehalte der anderen 15 Elemente werden als Standardwerte von BCR 38 betrachtet und mit diesem kombinierten Standard die RFA-FP-Bestimmung von 20 Elementen in der Probe durchgeführt.
4. Weitere Spurenelemente (z.B. Sr und Rb) müssen durch Standard-Addition von Pulvern und Regressionsanalyse mit der RFA bestimmt werden.

Selbstverständlich ist es möglich, daß im Laufe der Zeit und im Einzelfall bessere Standards erhältlich sind (im Beispiel: Neuauflage von NBS 1633a Trace Elements in Coal Fly Ash [37]). Die im einzelnen angesprochenen Schwierigkeiten des durchdiskutierten Beispiels Kohleflugasche wird man aber leider häufig antreffen.

Vollanalyse-Teilanalyse

In Formel (9) wird als Voraussetzung für die FP-Methode eine Vollanalyse verlangt. Andererseits sind die leichten Elemente mit der RFA nicht gut oder gar nicht meßbar; je nach Spektrometertyp gilt letzteres für die Elemente H bis B oder H bis Si. In vielen Fällen wird also eine Verbundanalyse der RFA mit der Analyse von C, H, N, O durch die im vorigen Kapitel erwähnten Verbrennungsautomaten nötig sein, wobei die Sauerstoffanalyse für einige Probenmatrices unsicher ist [35]. Schwierigkeiten bereitet auch der Wassergehalt bei einigen Proben. Die meisten Proben für die RFA werden bei 70°C im Trockenschrank 1 Stunde vortrocknet und im Vakuum gemessen; die Einwaage geschieht aber bei Zimmertemperatur in mehr oder weniger feuchter Luft.

Bei geologischen Proben ist eine Umrechnung der Elementgehalte auf Oxidgehalte üblich. Das heißt aber noch längst nicht, daß damit Vollanalysen von Gesteinen mit der RFA möglich sind: Karbonate und Kristallwasser werden z.B. nicht sicher erfaßt, auch nicht durch die Angabe der Glühverluste. Außerdem sind die Oxidangaben selbst unsicher, weil die anzugebende Oxidationsstufe nicht klar ist (z.B. FeO, Fe₃O₄ oder Fe₂O₃).

Bei Stahlanalysen wird in der Regel der Fe-Gehalt der Standards gar nicht oder als Rest angegeben. Unter Vorbehalt kann dann der Fe-Gehalt errechnet werden.

Für die Bilanz einer Vollanalyse spielen einzelne Spurenanteile keine Rolle, weil sie das Absorptionsverhalten der Matrix nicht beeinflussen. Die Summe vieler Spurenanteile kann aber sehr wohl die Bilanz beeinflussen und insbesondere kann ein Element ein anderes durch Sekundärfluoreszenz beeinflussen.

Wenn eine Vollanalyse nicht möglich ist, sind unter Umständen Teilanalysen mit der FP-Methode machbar. Die erste Möglichkeit ist eine Restangabe zu 100% mit definierter Matrix, z.B. 85% CH₂O bei biologischen Proben, wobei die eigentlich zu bestimmenden 15% aus dem Gewicht des Ascherückstandes kommen.

Die zweite Möglichkeit ist rein formal. Statt der Normierung auf 100% werden die Konzentrationen auf eine kleinere Zahl normiert, z.B. 95.

Die gefundenen Ergebnisse werden aufsummiert und Abweichungen der Summe von 100% sind die Regel. Zu große Abweichungen deuten auf Fehler hin, deren Quellen untersucht werden müssen. Möglich sind z.B. unzureichende Standards für die Probe oder z.B. zu grobe Körner bei einer Pulverprobe. Eine nachträgliche Normierung auf eine Summe von 100% sollte besser unterbleiben, weil dadurch Fehler verschleiert werden. Für Pulvermischungen gilt nämlich, daß meistens die Intensität mit der Korngröße abnimmt [27]. Das heißt aber, daß die Summe der Konzentrationen einer grobkörnigen Probe kleiner 100% sein wird, wenn der benutzte Standard feinkörniger ist; und umgekehrt wird die Summe größer 100% sein, wenn der Standard grobkörnig und die Probe feinkörnig ist.

Für echte Teilanalysen ist die FP-Methode nicht geeignet. Dafür sind Regressionsmethoden und Standardadditionen wesentlich günstiger. Standardadditionen lassen sich leicht bei wässrigen Lösungen und bei Glasaufschlüssen durchführen, bei Pulverproben sind sie schon schwieriger, und bei Bulk-Proben in der Regel unmöglich. Trotz aller kritischen Anmerkungen muß betont werden, daß nur wenige Multielement-Methoden echte Vollanalysen für tatsächlich alle Elemente auszuführen gestatten oder dies im Verbund versuchen. Die RFA hat den zusätzlichen Vorteil, feste Proben untersuchen zu können, so daß flüchtige Bestandteile erhalten bleiben.

Beispiele

Die in Tabelle 3 aufgeführten Beispiele sind Auftragsanalysen der ZCH, die mit der RFA-FP-Methode erledigt wurden und ausgewählt wurden, um einen Überblick über die verschiedenen Probenarten zu geben. Spalte 2 zeigt die Probenart, Spalte 3 die Matrixelemente, Spalte 4 die Art der Probenpräsentation, Spalte 5 die benutzten Standards, Spalte 6 die Auftragsnummer und Spalte 7 gibt Kommentare. Tabelle 4 zeigt Informationen zu den Standards in der Reihenfolge der Tabelle 3, Spalte 5. Nicht immer sind die Hersteller des Standards (Tabelle 4, Spalte 3) klar zu erkennen; es gibt verschiedene Verteiler und Unterhändler. Tabelle 4, Spalte 4 zeigt auf, daß Vollanalysen der Standards eher die Ausnahme sind. Es würde hier zu weit führen, zertifizierte und empfohlene (recommended) Anteile in Tabellenform darzustellen, aber in etwa werden gleich viel Anteile zertifiziert wie empfohlen, womit schon viele Fehler von den Standards in die Analyse geschleppt werden. Die in Tabelle 3 aufgeführten Standards sind nicht alle die, die für diese Analysen genommen wurden, eher handelt es sich um eine klassifizierte Auswahl, weil die Standards selbst gegeneinander mit der FP-Methode getestet und evtl. verworfen wurden, soweit das bei den gefragten Elementkombinationen möglich war. Die Literatur zu den Standards ist umfangreich, z.B. gibt es zu geologischen Standards regelmäßige Tabellen [41]. Die Beschaffung der für einen Auftrag notwendigen Standards kann zeitaufwendig und teuer sein, und leider können die meisten Formen der Probenpräsentation von Standards nicht aufbewahrt werden, weil Filterkreuze und organische Proben im Röntgenstrahl verbrennen, flüchtige Elemente (As, Se etc.) verlorengehen, Boratgläser binnen weniger Wochen in mikroheterogenen Bereichen auskristallisieren [42] und Metallstandards neu geschliffen und poliert werden müssen.

Die Tabelle 5 zeigt die mit XRF11A berechneten Alpha-Koeffizienten für eine Nickel-Basislegierung (Tabelle 3, Nr. 1) und Tabelle 2 die mit XRF11B (off-line) erhaltenen Ergebnisse. Die 4 letzten Reihen von Tabelle 6 zeigen die 4 unbekannten Proben; die Ergebnisse sind mit 1, 2 oder 3 Standards berechnet worden (in der Reihenfolge der 2. Reihe), um die Genauigkeit der FP-Methode in Abhängigkeit von der benötigten Zahl der Standards feststellen zu können. Da nur die Elemente Ni, Co, Cr, Fe und Al gefragt waren, wurden die übrigen, zertifizierten Angaben der Standards als Sonstige angegeben (Tabelle 6, 1. Reihe, 8. Spalte), z.B. bei SS 310/1 Ti: 2.43%; Mn: 0.35%; Si: 0.46% und C: 0.068%, gibt als Summe 3.31%. Bei SS 197 und SS 199 ist Ni nur als Rest angegeben, deshalb wurden die Summen in Tabelle 6, Spalte 9 alle auf 100% normiert und die Ni-Gehalte des 2. und 3. Standards als Differenz von 100% und der Summe aller angegebenen Anteile berechnet (Angabe in Klammern). Die Sonstigen sind bei SS 197 Mo, W, Mn, Si und Spuren, bei SS 199 Mo, Ti und Spuren. Probe 159/88-1 summiert unter Sonstige 12 Spurenelementgehalte, die vom Auftraggeber angegeben wurden; diese Summe wurde zu 100% von XRF11B bestätigt (0.46%). Bei Probe 159/88-2 gab es keine solchen Angaben vom Auftraggeber, die Sonstigen sind hier die Differenz zu 100%, wie sie sich aus der Berechnung mit XRF11B ergab. Die Proben 218/88 ADM und AEU summieren unter Sonstige Mo und 11 Spurenelementgehalte, die mit der Optischen Emissionsspektrometrie (ICP-OES) bestimmt wurden. Die Al-Bestimmung mit der RFA war zum Zeitpunkt der Messung nicht gut, weil der Zählendraht im Durchflußzähler schlecht geworden war und ein Wechsel anstand. Sonst ist die Übereinstimmung mit den ICP-OES Werten befriedigend, wobei anzumerken ist, daß die Probenoberfläche sehr klein war (6 mm ϕ) und mit einer Maske abgedeckt werden mußte (Fig. 6). Die Hinzunahme des 3. Standards verbessert die Werte nicht.

Tabelle 3: Beispiele von Anwendungen der FP-Methode

Nr.	Proben:	Matrixelemente:	Proben-Präsentation:	Standards:	Auftrag	Bemerkungen
1	Ni-Basislegierungen	Ni,Co,Cr,Fe,Al	geschmiedete Plättchen hinter Maske (Fig. 6)	SS 199 SS 197 SS 310/1	159/88 218/88	Schneiden + Polieren nicht einfach (sehr wenig Material)
2	Entstickungskatalysatoren für Kohlekraftwerk	Fe,Cr,V,Si,Al, O	20 mg Pulver auf Filterkreuzen	Mehrere synthetische Pulvermischungen	229/86 27/87	Besonders As gefragt, daher kein Boratauf- schluß
3	Birke 6 (Blätter)	C,H,N,O	6.5 g Pulvertabletten mit Binder	NBS 1572,1573,1575 und synthetische (Mehl als Matrix)	5/89	Poster auf der Tagung der Ges. für Ökologie Osnabrück 1989
4	Böden	Si,Fe,Al, Ca,C,O	Boratgläser	SO-1, SOIL-7	135/85 ff	Vorsicht bei Humusböden (Korngröße > 6 µm)
5	Granite	Si,Al,Fe,O	Boratgläser	JG-1a,JG-2,JA-2		SE schwierig
6	Steinkohle Asche Filterstaub	C O,Al,Si,Ca,Fe C,O,Al,Si,Ca,Fe	20 mg Pulver auf Filterkreuzen	NBS 1633a, BCR 176 und synthetische Pulvermischungen	156/89	Alles total verbrennen (kein C)
7	RU 18 Stahlprobe	Fe	Scheibe 2-mal geschliffen und poliert	DEW 1, SS 55, SS 410, SS 434	245/89	Ringanalyse 89 VDEh

Tabelle 4: Einzelheiten zu den Standards in Tabelle 3

Standard:	Name:	Hersteller:	Bemerkungen:
SS 197 SS 199	219 M Nickel Alloy	Brammer Standard Co/U.S.A.	Ni Rest
SS 310/1	Nimonic Alloy	Bureau of Analysed Samples/U.K.	Vollanalyse
NBS 1572 NBS 1573 NBS 1575	Citrus Leaves Tomato Leaves Pine Needles	National Bureau of Standards/U.S.A.	N empfohlen C,H,O,Si nicht bestimmt [37]
SO-1	Sol SO-1	Canada Centre for Mineral and ENERGY Technology (CANMET)	C,N,O nicht bestimmt [38]
SOIL-7	Soil-7	International Atomic Energy Agency/Wien	Organische Anteile bei 450° verbrannt
JG-1A JG-2 JA-2	Granodiorite Granite Andesite	Geological Survey of Japan	Summe der Oxide größer 100% [39]
NBS 1633a	Coal Fly Ash	National Bureau of Standards/U.S.A.	Trocknen über P ₂ O ₅
BCR 176	City Waste Incineration Ash	Community Bureau of Reference/ Bruxelles	Hauptbestandteile SiO ₂ , Al ₂ O ₃ und CaO empfohlen [40]
DEW 1	Niedrig legierter Stahl	Deutsche Edelstahlwerke/Krefeld	Fe Rest
SS 55 SS 410 SS 434	Mild Steel Low Alloy Steel Plain Carbon Steel	Bureau of Analysed Samples/U.K.	Fe Rest

Tabelle 5: Alpha-Koeffizienten einer Ni-Basislegierung (XRF11A)

	Ni	Co	Fe	Cr	Al
Ni K α	0.000	-0.128	2.097	1.574	-0.488
Co K α	-0.166	0.000	-0.099	1.926	-0.406
Fe K α	-0.511	-0.187	-0.000	2.251	-0.327
Cr K α	-0.365	-0.450	-0.488	0.000	-0.121
Al K α	3.797	3.202	2.773	2.006	0.000

Beim 2. Beispiel der Tabelle 3 wurden DENOX-Katalysatoren vor und nach Benutzung im Rauchgas eines Kohlekraftwerks untersucht [29]. Die Aufgabe war festzustellen, welche Elemente sich auf den Katalysatoren im ungefilterten Rauchgas anreichern und diese vergiften; insbesondere war die As-Bestimmung wichtig. 9 Haupt- und Nebenelemente wurden mit der RFA-FP-Methode analysiert, 8 weitere mit der Regressionsanalyse und RFA. In Ermangelung zertifizierter Standards wurden synthetische Pulvermischungen durch sorgfältiges Feinmahlen und Mischen hergestellt. Die grob gesinterten Katalysator-Stücke (Fe_2O_3 -Basis) mußten auch fein gemahlen werden.

Das 3. Beispiel ist eine laufende Arbeit. 16 Elemente plus 4 vorgegebene (C,H,N,O) werden mit der FP-Methode bestimmt, was das Maximum der Zahl von Elementen für unsere XRF11-Programminstallation ist. Nicht nur Birkenblätter, sondern ein Dutzend anderer Pflanzen bzw. Pflanzenteile (Moose, Gräser, Kiefernadeln etc.) werden untersucht. Ein Ergebnis dieser Arbeit ist die quantitative Angabe von Elementen, die durch Verbrennen des Materials in der Asche angereichert (Pb, Zr, Ti) werden und von anderen Elementen, die ganz oder z.T. verlorengehen (Br, Cl etc.). Die bevorzugte Probenform ist die Pulvertablette aus getrocknetem Pflanzenmaterial (wie in Tabelle 3 angegeben), allerdings ist die Probenmenge von 6.5 g getrocknetem, fein gemahlenem Pflanzenmaterial doch reichlich, weil die repräsentative Probennahme und die Probenvorbereitung ja nicht einfach ist [43]. Mit 20 mg Pulver von dem Pflanzenmaterial auf Filterkreuzen ist die Nachweisgrenze der RFA höher als mit 6.5 g-Tabletten.

Das 4. Beispiel ist älteren Datums, wird aber heute noch bei der Vollanalyse von Böden mit der RFA-FP-Methode angewandt, ebenso wie das 5. Beispiel für die Vollanalyse von Graniten, bei denen die Analyse der Seltenen Erden schwierig bis unmöglich ist, weil die Konzentrationen unter der Nachweisgrenze liegen.

Die als 6. Beispiel in Tabelle 3 durchgeführte Multielement-Analyse für 20 Elemente von Kohle, Asche und Filterstaub aus einem Kohlekraftwerk ist nur eine von vielen ähnlichen Analysen. Andere Aufträge befassen sich mit den folgenden Matrices: Asche aus dem Heizkraftwerk der KFA, REA-Gips (Rauchgas-Entschwefelungsanlage) des RWE, Asche aus der Wirbelbettfeuerung (Stadtwerke Düsseldorf), Müllverbrennungsasche und Verfestigungsprodukte davon mit AlPO_4 , Wasserglas und Zement. Viele dieser Pulver werden zunächst mit 20 mg auf Filterkreuzen gemessen, C-Bestimmungen werden davon auch gemacht, und nach den

Tabelle 6: Resultate von Ni-Basislegierungen (XRF11B)

	Bezeichnung	Ni	Co	Fe	Cr	Al	Sonstige	Summe
1. Standard	SS 310/1	58.60	17.00	0.25	19.45	1.06	3.31	99.67
2. Standard	SS 197	(46.37)	3.09	15.88	25.20	(0.10)	9.36	100
3. Standard	SS 199	(56.90)	13.53	(1.29)	19.28	1.38	7.62	100
Probe 159/88-1	1 Standard	58.86	8.86	14.26	14.30	3.25	0.46	100
	2 Standards	59.86	8.63	13.79	13.98	3.28	0.46	100
	3 Standards	59.69	8.96	12.79	14.35	3.76	0.46	100
Probe 159/88-2	1 Standard	68.37	10.48	0.27	16.65	4.08	0.16	100
	2 Standards	69.73	9.90	0.26	15.97	4.08	0.16	100
	3 Standards	68.76	10.17	0.23	16.09	4.59	0.16	100
Probe 218/88 ADM	1 Standard	54.06	12.40	1.07	21.85	0.89	9.73	100
	2 Standards	54.11	12.45	1.05	21.70	0.96	9.73	100
	3 Standards	54.39	12.39	0.94	21.54	1.01	9.73	100
	ICP-AES	54.00	12.10	1.05	22.00	1.12	9.73	100
Probe 218/88 AEU	1 Standard	45.46	2.56	20.39	20.53	0.20	10.86	100
	2 Standards	45.47	2.56	20.34	20.52	0.25	10.86	100
	3 Standards	45.95	2.59	19.46	20.65	0.49	10.86	100
	ICP-AES	45.30	2.60	19.60	21.40	0.24	10.86	100

Elementbestimmungen wird eine Identifizierung der kristallinen Anteile mit der Röntgendiffraktometrie und Suchprogrammen durchgeführt [44].

Das letzte Beispiel ist eine Ringanalyse des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, die gerade abgeschlossen wurde. An diesem Beispiel wird die nachfolgende Fehlerbetrachtung durchgeführt.

Fehler

Es gibt viele Möglichkeiten der Fehlerangabe, drei sollen hier am Beispiel der Stahlprobe RU18 verglichen werden, wobei die Betonung auf die Bestimmung von relativen Abweichungen gelegt wird, um systematische Fehler erkennen zu können.

Im XRF11B-Programm werden im Unterprogramm STATC relative Fehler der Intensitäten durch Vergleich der berechneten mit den gemessenen Intensitäten angegeben. Unter der Annahme, daß die Intensität proportional zur Konzentration ist (was streng genommen nicht stimmt, vergl. Formel(2)), sind sogleich Angaben über die Fehler der Konzentrationen möglich, vergl. Tabelle 7. Die dort aus dem FP-Programm berechneten Fehler sind um den Faktor 10 zu niedrig und alle sehr ähnlich, so daß diese Fehlerangabe uninteressant ist. Die im NBSGSC-Programm berechneten relativen Fehler sind von der richtigen Größenordnung (Prozent) und aussagekräftiger [13].

Viele Fehler der RFA werden durch die Probenvorbereitung eingeschleppt. Bei der Messung der Probe RU18 wurde die Probe geschliffen, poliert, gemessen und berechnet, was einmal wiederholt wurde. Die erhaltenen unterschiedlichen Werte der Konzentrationen werden in Tabelle 8 verglichen. Die relativen Fehler sind realistischer als die der Tabelle 7 und immer noch erfreulich niedrig. Noch interessanter wäre ein Wechsel der Art der Probenvorbereitung (im Beispiel andere Schleif- und Poliermethoden), um systematische Fehler bei der Probenvorbereitung zu erkennen.

Die dritte Möglichkeit der Fehlerangabe bezieht sich auf die Standards selbst. Grundsätzlich ist es möglich, die Standards gegen sich selbst zu messen. Das heißt, daß mit einem Standard und XRF11A die Alphas berechnet werden und daß dann derselbe (oder ein ähnlicher) Standard als unbekannte Probe mit XRF11B bestimmt wird. Es ergeben sich Konzentrationen, die mit den angegebenen (zertifizierten oder empfohlenen) Konzentrationen verglichen werden können. Das wird bei dem Soll-Ist-Vergleich der Tabelle 9 getan. Die relativen Abweichungen haben die gleiche Größenordnung wie die der Tabelle 8. Bedenklich sind die großen Abweichungen für Al, auch hier vermuten wir einen apparativen Fehler (Dejustage des PET-Kristalls). Die Fehlerabweichungen dieser Betrachtung sind anderer Art als die der Tabelle 8. Hier werden die Standards und das gesamte Meß- und Berechnungsverfahren der FP-Methode geprüft, eine neue Probenvorbereitung findet nicht statt.

Danksagung:

Wir danken Herrn M. Michulitz, Herrn F.W. Müller und Frau Ch. Schwarz für C,H,N-Analysen, Frau C.J. Herzog für hervorragende technische Hilfe bei der Probenvorbereitung, RFA-Messung und FP-Auswertung. Herrn Dr. H. Beske danken wir für Interesse und Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. B. Sansoni sind wir für Diskussion und kritische Durchsicht der Arbeit dankbar.

Tabelle 7: Fehler aus den gemessenen und berechneten Intensitäten für RU18 (Tabelle 3, Nr. 7) mit dem Unterprogramm STATC in XRF11B					
Nr.	Linie	I_{gemessen}	$I_{\text{berechnet}}$	rel. Fehler[%]	Konzentration[ppm]
1	Mo $K\alpha$	0.1602E5	0.1604E5	0.13	2763 $\pm$ 4
2	As $K\alpha$	0.9400E2	0.9410E2	0.11	41 $\pm$ 0
3	Cu $K\alpha$	0.7920E3	0.7928E3	0.10	712 $\pm$ 1
4	Ni $K\alpha$	0.2410E4	0.2412E4	0.08	3408 $\pm$ 3
5	Fe $K\alpha$	0.3202E5	0.3205E5	0.09	Rest
6	Mn $K\alpha$	0.1550E5	0.1551E5	0.07	11800 $\pm$ 8
7	Cr $K\alpha$	0.1098E5	0.1099E5	0.09	7257 $\pm$ 7
8	V $K\alpha$	0.1970E3	0.1972E3	0.10	291 $\pm$ 0
9	P $K\alpha$	0.2230E3	0.2232E3	0.09	119 $\pm$ 0
10	Si $K\alpha$	0.9580E4	0.9590E4	0.10	4203 $\pm$ 4
11	Al $K\alpha$	0.3480E3	0.3484E3	0.12	685 $\pm$ 1

Tabelle 8: Abweichungen der Konzentrationsbestimmungen [ppm] für RU18 bei wiederholtem Abschleifen, Polieren und Messen				
Nr.	Element	1. Messung	2. Messung	rel. Abweichung [%]
1	Mo	2763	2722	-1.5
2	As	41	41	0
3	Cu	712	703	-1.3
4	Ni	3408	3353	-1.6
5	Fe	Rest	Rest	-
6	Mn	11810	11820	+0.1
7	Cr	7257	7245	-0.2
8	V	291	287	-1.4
9	P	119	119	0
10	Si	4203	4148	-1.3
11	Al	685	685	0

Tabelle 9: Relative Abweichungen, Standards gegen sich selbst, Konzentrationen in ppm. Fehlerbetrachtung für RU18

Nr.	Element	DEW 1		rel. Abw. [%]		SS 410		rel. Abw. [%]		SS 434		rel. Abw. [%]
		Soll	Ist			Soll	Ist			Soll	Ist	
1	Mo	3000	3031	+ 1.0		4100	4131	+ 0.8		110	108	-1.8
2	As	[140] ^a	141	+ 0.7		[270]	271	+ 0.4		[45]	46	+ 2.2
3	Cu	600	597	- 0.5		4700	4758	+ 1.2		170	170	+ 0.3
4	Ni	39600	39640	+ 0.1		20400	20430	+ 0.1		150	163	+ 8.7
5	Fe	(931000) ^b	933700	+ 0.3		(928800)	937300	+ 0.9		(971700)	969600	- 0.2
6	Mn	4500	4489	- 0.2		4300	4347	+ 1.1		15400	15520	+ 0.8
7	Cr	13000	13010	+ 0.1		17200	17380	+ 1.0		1300	1286	- 1.1
8	V	800	799	- 0.4		4600	4548	- 1.1		(320)	323	+ 0.9
9	Si	2800	2804	+ 0.1		10000	9985	- 0.2		5100	5071	- 0.6
10	Al	170	222	+ 30.5		[540]	541	+ 0.2		260	232	- 10.8

a: Werte in [] wurden mit für diese Elemente zertifizierten Standards bestimmt (Al und As mit SS 55).

b: Werte in () sind berechnete Rest-Werte oder empfohlene Werte (V in SS 434).

Literatur

1. C. Freiburg, W. Reichert, and A.G. Solomah, X-Ray Spectr. 15, 155(1986)
2. Y. Kataoka, The Rigaku Journal 6, 33(1989)
3. B. Schroeder, G. Thompson, M. Sulanowska, J.N. Ludden, X-Ray Spectrom. 9, 198(1980)
4. U. Meduna und P. Schäfer, Chromatographie Spektroskopie, 130(1989)
5. B.W. Hofer, Techn. Rundschau 52/1984, S.30
6. K.K. Nielson and R.W. Sanders, Adv. X-Ray Anal. 26, 385(1983)
7. C. Freiburg, M. Molepo, and B. Sansoni, Fresenius Z. Anal. Chem. 327, 304(1987)
8. J. Sherman, Spectrochim. Acta 7, 283(1955)
9. R.M. Rousseau, X-Ray Spectrom. 13, 115(1984)
10. R.M. Rousseau, X-Ray Spectrom. 13, 121(1984)
11. G.R. Lachance, and R.J. Traill, Can. Spectrosc. 11, 43(1966)
12. F. Claisse and M. Quintin, Can. Spectrosc 12, 129(1967)
13. G.Y. Tao, P.A. Pella, and R.M. Rousseau, NBS Technical Note 1213 (1983)
14. P.A. Pella, G.Y. Tao, G. Lachance, X-Ray Spectrom. 15, 251(1986)
15. J.W. Criss and L.S. Birks, Anal. Chem. 40, 1080(1968)
16. J.W. Criss, Adv. X-Ray Anal. 23, 93(1980)
17. P.A. Pella, L. Feng, J.A. Small, X-Ray Spectrom. 14, 125(1985)
18. T.P. Thinh and J. Leroux, X-Ray Spectrom. 8, 85 (1979)
19. J.A. Bearden and A.F. Burr in: Handbook of Chemistry and Physics, CRC, West Palm Beach, (1979) E 190 ff.
20. K.F.J. Heinrich, The Electron Microprobe, John Wiley, New York (1966)
21. B.A.R. Vrebos and P.A. Pella, X-Ray Spectrom. 17, 3(1988)
22. C.J. Sparks Jr, Adv. X-Ray Anal. 19, 19(1979)
23. N. Broll, X-Ray Spectrom. 15, 271 (1986)
24. W. Bambynek et al., Rev. Mod. Phys. 44,716(1972)
25. T.P. Schreiber and A.M. Wims, X-Ray Spectrom. 11, 42(1982)
26. J.H. Scofield, Phys. Rev. A9,1041(1974)
27. R. Tertian, F. Claisse, Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Heyden, London (1982)
28. C. Freiburg, W. Reichert, The Rigaku Journal 3, 3(1986)
29. J. Karanatsios, C. Freiburg, W. Reichert, and H. Barnert-Wiemer, J. of Anal. At. Spectrom. 3, 979(1988)
30. R. Jenkins, R.W. Gould, D. Gedcke, Quantitative X-Ray Spectrometry Marcel Dekker, New York (1981)
31. P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach, Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Vieweg, Braunschweig (1984)
32. E. Colinet, B. Griepink, G. Guzzi, L. Haemers, Report EUR 8080 EN (1982)
33. NBS Special Publication 260(1981)
34. B.I. Diamondstone, and R.C. Gauer, Analyst 111, 955(1986)
35. K. Beese, E. Grallath in: Nichtmetalle in Metallen, D. Hirschfeld (Hrsg.), p. 219-232, DGM-Verlag, Oberursel, (1987)
36. R.F. Culmo, Perkin-Elmer Instrument News 20, No.4 (1970)
37. NBS Special Publication 260(1988)

38. H.F. Steger, CANMET-Report 80-6E (1980)
39. A. Ando, *Geochem. J.* 18, 215(1984)
40. B. Griepink, H. Muntau, Report EUR 9664 EN (1984)
41. F.J. Flanagan, *Geostandards Newsletter* 10, 191(1986)
42. J.A. Helsen, B.A.R. Vrebos, *Int. Lab.* 16, 66(1986)
43. H. Lieth und B. Markert, *Kurze Einführung in die Erstellung und Anwendung ökosystemarer Element-Konzentrations-Kataster*, Springer, Berlin (1988)
44. E.R. Wölfel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36, 506(1988)

