

Inhaltsverzeichnis

Vorwort *XIII*

1	Einführung	<i>1</i>
2	Grundlagen der Röntgenspektroskopie	<i>7</i>
2.1	Analytische Leistungsfähigkeit	<i>7</i>
2.2	Röntgenstrahlung und deren Wechselwirkung	<i>12</i>
2.2.1	Anteile eines Röntgenspektrums	<i>12</i>
2.2.2	Intensität der charakteristischen Strahlung	<i>14</i>
2.2.3	Nomenklatur der Röntgenlinien	<i>16</i>
2.2.4	Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit Materie	<i>17</i>
2.2.5	Erfassung der Röntgenspektren	<i>20</i>
2.3	Die Entwicklung der Röntgenspektroskopie	<i>21</i>
2.4	Durchführung einer Analyse	<i>26</i>
2.4.1	Analysenverfahren	<i>26</i>
2.4.2	Ablauf einer Analyse	<i>27</i>
3	Probenpräparation	<i>31</i>
3.1	Ziele der Probenpräparation	<i>31</i>
3.2	Präparationstechniken	<i>33</i>
3.2.1	Präparationstechniken für feste Proben	<i>33</i>
3.2.2	Ausdringtiefe	<i>33</i>
3.2.3	Kontaminationen	<i>37</i>
3.2.4	Homogenität	<i>38</i>
3.3	Präparation kompakter und homogener Materialien	<i>38</i>
3.3.1	Metalle	<i>38</i>
3.3.2	Gläser	<i>40</i>
3.4	Kleinteilige Materialien	<i>41</i>
3.4.1	Mahlen von kleinteiligen Materialien	<i>41</i>
3.4.2	Aufbereitung der Messprobe durch Schüttung	<i>43</i>
3.4.3	Aufbereitung der Messprobe durch Pressen	<i>45</i>
3.4.4	Aufbereitung der Messprobe durch Schmelzaufschluss	<i>48</i>
3.5	Flüssige Proben	<i>54</i>

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

- 5.6.2 Randbedingungen für die Schichtanalytik 133
- 5.6.3 Quantifizierungsmodelle der Schichtanalytik 135
- 5.7 Chemometrische Methoden zur Materialcharakterisierung 136
- 5.7.1 Positive Materialidentifikation durch Spektrenvergleich 137
- 5.7.2 Phasenanalyse 137
- 5.8 Erstellung einer Applikation 139
- 5.8.1 Analyse unbekannter Probenqualitäten 139
- 5.8.2 Wiederholte Analysen an bekannten Probenqualitäten 140

- 6 Analysefehler 143**
- 6.1 Generelle Betrachtungen 143
- 6.1.1 Präzision einer Messung 145
- 6.1.2 Stabilität einer Messung 147
- 6.1.3 Präzision und Prozessfähigkeit 148
- 6.1.4 Richtigkeit des Ergebnisses 150
- 6.2 Fehlerarten 150
- 6.2.1 Zufällige Fehler 151
- 6.2.2 Systematische Fehler 152
- 6.3 Berücksichtigung systematischer Fehler 153
- 6.3.1 Konzept der Messunsicherheiten 153
- 6.3.2 Fehlerfortpflanzung 155
- 6.3.3 Bestimmung der Messunsicherheiten 155
- 6.4 Fehlerangaben 158

- 7 Weitere Elementaranalysemethoden 161**
- 7.1 Übersicht 161
- 7.2 Atomabsorptionsspektroskopie 162
- 7.3 Optische Emissionsspektroskopie 163
- 7.3.1 Anregung mit einer Funkenentladung 164
- 7.3.2 Anregung in einem induktiv gekoppelten Plasma 165
- 7.4 Massenspektroskopie 166
- 7.5 Röntgenspektroskopie mit Teilchenanregung 167
- 7.6 Vergleich der Methoden 168

- 8 Strahlenschutz 171**
- 8.1 Physikalische Grundlagen 171
- 8.2 Wirkungen ionisierender Strahlung auf menschliches Gewebe 172
- 8.3 Natürliche Strahlenbelastungen 174
- 8.4 Strahlenschutztechnische Regelungen 175
- 8.4.1 Gesetzliche Regelungen 175
- 8.4.2 Instrumentelle Strahlenschutzmaßnahmen 176
- 8.4.3 Strukturelle Strahlenschutzmaßnahmen 178

- 9 Analyse homogener Festproben 181**
- 9.1 Eisenlegierungen 182

- 9.1.1 Analytische Aufgabenstellung und Probenpräparation 182
- 9.1.2 Analyse von Roh- und Gusseisen 182
- 9.1.3 Analyse von niedriglegiertem Stahl 183
- 9.1.4 Analyse von hochlegierten Stählen 185
- 9.2 Nickel-Eisen-Cobalt-Legierungen 187
- 9.3 Kupferlegierungen 187
 - 9.3.1 Analytische Aufgabenstellung 187
 - 9.3.2 Analyse von kompakten Proben 187
 - 9.3.3 Analyse von gelösten Proben 188
- 9.4 Aluminiumlegierungen 189
- 9.5 Sondermetalle 190
 - 9.5.1 Refraktärmetalle 190
 - 9.5.2 Lötlegierungen 192
- 9.6 Edelmetalle 194
 - 9.6.1 Analyse von Edelmetallschmuck 194
 - 9.6.2 Analyse von Reinstelementen 197
- 9.7 Gläser 199
 - 9.7.1 Analytische Aufgabenstellung 199
 - 9.7.2 Probenpräparation 200
 - 9.7.3 Messtechnik 202
 - 9.7.4 Erreichbare Genauigkeiten 202
- 9.8 Kunststoffe 203
 - 9.8.1 Analytische Aufgabenstellung 203
 - 9.8.2 Probenpräparation 204
 - 9.8.3 Eingesetzte Messtechnik 205
 - 9.8.4 Erreichbare Analysegenauigkeiten 205
- 9.9 Abriebanalyse 206

- 10 Analyse pulverförmiger Proben 209**
 - 10.1 Geologische Proben 209
 - 10.1.1 Analytische Aufgabenstellung 209
 - 10.1.2 Probenpräparation 210
 - 10.1.3 Messtechnik 211
 - 10.1.4 Nachweisgrenzen und Richtigkeit 211
 - 10.2 Erze 212
 - 10.2.1 Analytische Aufgabenstellung 212
 - 10.2.2 Eisenerze 213
 - 10.2.3 Mangan-, Cobalt-, Nickel-, Kupfer-, Zink- und Bleierze 214
 - 10.2.4 Bauxit 215
 - 10.2.5 Erze von Edelmetallen und seltenen Erden 216
 - 10.3 Böden und Klärschlämme 217
 - 10.3.1 Analytische Aufgabenstellung 217
 - 10.3.2 Probenpräparation 218
 - 10.3.3 Messtechnik und analytische Leistungsfähigkeit 219
 - 10.4 Quarzsand 220

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

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

- 15 Punktanalysen 317**
 - 15.1 Partikelanalyse 317
 - 15.1.1 Analytische Aufgabenstellung 317
 - 15.1.2 Probenpräparation 318
 - 15.1.3 Analysetechnik 318
 - 15.1.4 Applikationsbeispiel – Abriebteilchen in einem Altöl 319
 - 15.2 Chemometrische Identifizierung von Glaspartikeln 320
 - 15.3 Identifizierung von Einschlüssen 322
 - 15.4 Materialidentifizierung mit Handheld-Geräten 323
 - 15.4.1 Analytische Aufgabenstellungen 323
 - 15.4.2 Analysetechnik 324
 - 15.4.3 Probenpräparation 324
 - 15.4.4 Messbedingungen 325
 - 15.4.5 Analysegenauigkeit 325
 - 15.4.6 Applikationsbeispiele 325
 - 15.5 Bestimmung toxischer Elemente in Konsumgütern –
Restriction-of-hazardous-substances-Überwachung 328
 - 15.5.1 Analytische Aufgabenstellung 328
 - 15.5.2 Analysetechnik 329
 - 15.5.3 Analysegenauigkeit 332
 - 15.6 Toxische Elemente in Spielzeugen – Spielzeugverordnung 332
 - 15.6.1 Analytische Aufgabenstellung 332
 - 15.6.2 Probenpräparation 333
 - 15.6.3 Analysetechnik 334

- 16 Analyse von Elementverteilungen 335**
 - 16.1 Allgemeine Bemerkungen 335
 - 16.2 Messbedingungen 336
 - 16.3 Geologie 337
 - 16.3.1 Probenqualitäten 337
 - 16.3.2 Probenpräparation und -positionierung 337
 - 16.3.3 Messungen an kompakten Gesteinsproben 338
 - 16.3.4 Phasenanalysen an Gesteinsgemischen 345
 - 16.3.5 Schliffe geologischer Proben 347
 - 16.4 Elektronik 349
 - 16.4.1 Probenpräparation 350
 - 16.4.2 Analyse einer Leiterkarte 350
 - 16.5 Archäometrische Untersuchungen 353
 - 16.5.1 Analytische Fragestellungen 353
 - 16.5.2 Geräteauswahl 355
 - 16.5.3 Untersuchungen von Münzen 356
 - 16.5.4 Pigmentuntersuchungen von Gemälden 360
 - 16.6 Homogenitätstests 364
 - 16.6.1 Analytische Aufgabenstellung 364
 - 16.6.2 Homogenitätsuntersuchungen durch Verteilungsanalysen 365

16.6.3 Homogenitätsuntersuchungen durch Mehrpunktmessungen 366

17 Spezielle Anwendungen der Röntgenfluoreszenzanalyse 369

17.1 Kombinatorik und High-throughput-Screening 369

17.1.1 High-throughput-Screening 369

17.1.2 Kombinatorik in der Wirkstoffentwicklung 370

17.2 Chemometrische Spektrenauswertung 373

17.3 Speziationsanalysen 375

17.3.1 Analytische Aufgabenstellung 375

17.3.2 Gerätetechnik 376

17.3.3 Applikationsbeispiele 376

18 Prozesskontrolle und Automation 381

18.1 Generelle Zielstellungen 381

18.2 Offline- und Atline-Analytik 384

18.2.1 Analytik und Probenbereitstellung 384

18.2.2 Automatisierte Probenpräparation 386

18.3 Inline- und Online-Analytik 390

19 Qualitätsmanagement und Validierung 393

19.1 Motivation 393

19.2 Validierung 394

19.2.1 Kenngrößen 398

19.2.2 Messunsicherheit 398

Anhang A Tabellenwerk 403

**Anhang B Koordinaten einiger Lieferanten von Geräten
und Präparationsbedarf 429**

Referenzen 433

Grundlegende Literatur 433

Wichtige Webseiten 434

Gesetze und Normen, die für die Röntgenfluoreszenz von Bedeutung
sind 436

Literatur 442

Stichwortverzeichnis 453