

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse
vom 27. Juni 1963

Sonderabdruck aus dem Anzeiger der math.-naturw. Klasse der
Osterreichischen Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1963, Nr. 10

(Seite 149 bis 153)

Das wirkl. Mitglied F. Machatschki übersendet eine kurze Mitteilung, betitelt:

„Zur Röntgenfluoreszenzanalyse schwerer Spurenelemente in leichter Matrix unter Verwendung der Röhrenhauptlinien als internen Standard.“ Von E. ~~Schroll~~, E. Skol und E. Stepán (Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal-Wien).

Die methodische Aufgabenstellung der Analyse von Br, Rb und Sr in den Abdampfrückständen hochmineralisierter Wässer wechselnder Zusammensetzung richtete die Aufmerksamkeit auf die Schwierigkeit, schwerere Spurenelemente in leichteren Matrixelementen wechselnder Konzentration mit befriedigender Genauigkeit nachzuweisen.

Es ist unmöglich, die Eichkurven auf dem einfachsten Weg, nämlich auf der Basis von auf den Untergrund korrigierten Impulszahlen des Spurenelementes, zu erstellen, da die Intensität der Linien des gemessenen Elementes zu stark von der Zusammensetzung der Matrix beeinflusst wird. So ergaben Versuche mit verschiedenen Eichmischungen bei gleicher Konzentration des Analyseelementes und unterschiedlicher Matrix Unterschiede in den gezählten Impulsraten bis über 500 Relativprozent, wie z. B. 0,1% Sr in NaCl 1120 Imp/30 sec gegenüber 5050 Imp/30 sec in NaHCO₃.

Die bekannte Methode des Zusatzes eines Bezugselementes als internen Standard erwies sich im vorliegenden Fall als nicht sehr zweckmäßig, da die Konzentrationen der Spurenelemente in einem zu großen Bereich variieren und die Analysendauer verlängert wird.

Zum näheren Studium wurden mit verschiedenen Reinstoffen, wie CaCO_3 , NaCl , Na_2CO_3 , NaHCO_3 und Na_2SO_4 , die als Matrix salziger Wässer in Frage kommen, Messungen der Röhrenstrahlung, Röhrenhauptlinien ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha_1/\text{I}}$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha_2/\text{II}}$, $\text{Mo}_{\text{K}\beta_1/\text{I}}$, $\text{Mo}_{\text{K}\beta_2/\text{II}}$ bzw. $\text{W}_{\text{L}\alpha_1/\text{I}}$, $\text{W}_{\text{L}\beta_1/\text{I}}$) und der K-Röntgenfluoreszenzstrahlung der Zusatzelemente Br, Rb und Sr in verschiedenen Konzentrationsabstufungen vorgenommen. Zur Ergänzung wurden dann später Kontrollmessungen der Strahlung der Röhrenhauptlinien an weiteren Verbindungen, wie NaF , KCl , KBr , SiO_2 , Al_2O_3 , MnO_2 und CoO , durchgeführt.

Die Messungen zeigten zunächst, daß die Steigung der Konzentrations-Impuls-Kurven ebenso wie die Intensität der Röhrenhauptstrahlung eine Funktion der Matrix ist.

Wesentlich erscheint, daß bei allen Messungen ein direkter Zusammenhang zwischen den an den Röhrenhauptlinien gemessenen Intensitäten und dem Massenabsorptionskoeffizienten (μ_Σ) der Matrix besteht, der sich jeweils nach folgender Formel berechnen läßt:

$$\mu_\Sigma = g_1 \mu_1 + g_2 \mu_2 + \dots + g_n \mu_n ,$$

wobei $\mu_1, \mu_2 \dots \mu_n$ die Massenabsorptionskoeffizienten der Matrixelemente bei der in Frage gezogenen Wellenlänge der Röhrenhauptstrahlung und $g_1, g_2 \dots g_n$ deren gewichtsprozentmäßige Anteile darstellen. Bei steigendem Massenabsorptionskoeffizienten einer Verbindung sinkt die Intensität der gemessenen Röntgenstrahlung. Trägt man nun alle für eine bestimmte Röhrenlinie gefundenen Impulsraten auf einer Abszisse und die zugehörigen Massenabsorptionskoeffizienten auf der Ordinate eines Koordinatensystems auf, so erhält man eine kontinuierlich verlaufende Kurve, mit der man den Massenabsorptionskoeffizienten jeder beliebig zusammengesetzten Matrix aus dem gemessenen Impulswert einer Röhrenhauptlinie ablesen kann.

Es lag zunächst die Annahme nahe, daß die Intensitäten der Analysenlinien der zugesetzten Spurenelemente in analoger Weise beeinflußt werden. Falls dies tatsächlich der Fall wäre, müßte das Verhältnis $I_{\text{Röhrenstrahlungslinie (RI)}} / I_{\text{Analyselementlinie (AI)}}$ eine matrixunabhängige Maßzahl für die Konzentration des Elementes sein. Dies ist aber nachweislich nicht der Fall. Denn bei der Röhrenstrahlung handelt es sich im Gegensatz zur Sekundärstrahlung des Elementes um eine durch die Matrix mehr oder weniger geschwächte gebeugte Primärstrahlung.

Weitere Untersuchungen führten zu dem zunächst empirisch gewonnenen Ergebnis, daß für Spurenkonzentrationen, etwa bis zu Gehalten von 0,5% eines Elementes, das Produkt Impulsrate

einer Analysenlinie \times Massenabsorptionskoeffizient der Matrix ($I_{A1} \times \mu_{\Sigma}$) eine Konstante ergibt, die für die Konzentration des Analyseelementes charakteristisch und von der Matrix aber unabhängig ist. Eine so erstellte Eichkurve ist vermutlich auch bis zu einem Konzentrationsbereich von etwa 1% eine Gerade. Gewisse Abweichungen dürften eher an den Schwierigkeiten liegen, aus Salzen präzise Eichmischungen durch einfaches Verreiben herzustellen.

Um nun den Massenabsorptionskoeffizienten der Matrix bei der Wellenlänge des zu messenden Elementes zu finden, ermittelt man die Intensität der Röhrenstrahlung mit Hilfe einer Röhrenstrahlungslinie, die den gewählten Analysenlinien möglichst nahe liegen soll. Man erhält so auf Grund des obenerwähnten Röhrenstrahlungsintensität - Massenabsorptionskoeffizientendiagramms den Massenabsorptionskoeffizienten der Matrix bei der Wellenlänge der Röhrenstrahlungslinie. Der Massenabsorptionskoeffizient bei der Wellenlänge des Analyseelementes läßt sich nun über einen nicht zu weiten Wellenlängenbereich in guter Näherung abschätzen¹, da im Bereich der leichten Elemente (etwa bis $Z = 30$) die Werte der Massenabsorptionskoeffizienten mit wachsender Wellenlänge kontinuierlich ansteigen. Als wesentliche Voraussetzung muß allerdings gegeben sein, daß in der Matrix der untersuchten Proben keine Elemente in größeren Konzentrationen enthalten sind, die im überstrichenen Wellenlängenbereich Absorptionskanten besitzen. Um zuverlässige Analysenergebnisse zu erhalten, kann der Massenabsorptionskoeffizient nicht nur von einer, sondern auch von zwei Röhrenlinien gesucht werden, wobei $\lambda_{R1(1)} < \lambda_{A1} < \lambda_{R1(2)}$ gewählt wird. Dies ist vor allem dann gerechtfertigt, wenn der Abstand zwischen einer benutzten Röhren- und Analysenlinie verhältnismäßig groß erscheint. Auf diese Weise wird es auch möglich, Proben auszuscheiden, in denen Elemente mit Absorptionskanten im Meßbereich enthalten sind, da in solchen Fällen die beiden geschätzten Massenabsorptionskoeffizienten der Analysenlinien nicht miteinander übereinstimmen.

Als Beispiel wurden Eichreihen von Br, Rb und Sr im Konzentrationsbereich 10, 30, 50, 100 ... 5000 ppm Element in NaCl, Na₂CO₃, CaCO₃ und in einer Mischmatrix aus CaSO₄, MgCO₃ und NaCl (5 : 1 : 3) mit höheren Zusätzen an schweren Elementen (Fe₂O₃, MnO₂) vermessen.

¹ Es wurde hierzu die Tafel der Massenabsorptionskoeffizienten der Firma Philips-Eindhoven verwendet.

Die Aufnahmen wurden mit einer Philips-Röntgenfluoreszenz-apparatur unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

Röhre:	Molybdän
Anregung:	54 kV/14 mA
Kristall:	LiF
Detektor:	Szintillationszähler
Zählrohrspannung:	850 V
Untersetzer:	64
Zählzeit:	30 sec

Alle gemessenen Linien, sowohl die der Röhrenstrahlung als auch der Analysenlinien, wurden auf den Untergrund korrigiert.

Tabelle 1 zeigt zunächst die ablesbaren und korrigierten Impulswerte der Sr-K α -Linie bei einer Konzentration von 0,5% in fünf verschiedenen Matrixsubstanzen. Die korrigierten Werte wiesen infolge der hohen Konzentration bereits eine leichte Streuung auf.

Tabelle 2 illustriert eine korrigierte Eichreihe von Sr in NaCl-Matrix, wobei die Linearität der Eichkurve etwa bis 0,5% erhalten bleibt. Bemerkenswert erscheinen die korrigierten Werte einer Mischmatrix, bei der ihr Massenabsorptionskoeffizient aus der Röhrenstrahlung nach obigem Verfahren ermittelt worden ist. Trotz variabler Zusammensetzung durch wechselnde Gehalte an schweren Elementen sind die korrigierten Impulswerte mit jenen vergleichbar, die aus der NaCl-Matrix gewonnen worden sind.

Die theoretische Ableitung der vorgeschlagenen Methode kann man aus der vereinfachten Grundgleichung der Röntgenfluoreszenzstrahlung ableiten. Bei Kenntnis des Massenabsorptionskoeffizienten ($\mu_{(\Sigma, Al)}$) einer Matrix (Σ), der durch eine bestimmte Wellenlänge der Analysenlinie des Elementes (Al) gegeben ist gilt in erster Annäherung die Beziehung:

$$I_{Al} \cdot \mu_{(\Sigma, Al)} = \text{const. für } c_A \quad .$$

Dabei sei I_{Al} die Impulsrate für die Analysenlinie eines Elementes (Al), welche durch die Konzentration des Analyseelementes (c_A) vorgegeben ist.

Eine ausführliche Veröffentlichung über das neue Verfahren zur Analyse schwerer Elemente in leichter Matrix wird angekündigt.

Tabelle 1

Matrix	I _{MoKα_1}	$\mu\Sigma$ (SrK α)	I _{SrKα_1}	I _{SrKα_1,$\mu\Sigma$}
100% Na ₂ CO ₃	3895	6,7	13.910	93.197
75% Na ₂ CO ₃ + 25% NaCl	3391	9,0	10.440	93.960
50% Na ₂ CO ₃ + 50% NaCl	3261	10,2	9.110	92.920
25% Na ₂ CO ₃ + 75% NaCl	3169	12,8	7.180	91.964
100% NaCl	2843	17,2	5.350	92.120

¹ Mischmatrix mit 5 % Fe als Fe₂O₃ und 2,5 % Mn als MnO₂.

² Mischmatrix mit 1 % Fe als Fe₂O₃ und 0,5 % Mn als MnO₂.

³ Mischmatrix mit 0,5% Fe als Fe₂O₃ und 0,25 % Mn als MnO₂.

⁴ Mischmatrix mit 0,1% Fe als Fe₂O₃ und 0,025% Mn als MnO₂.

Tabelle 2

Sr (ppm)	NaCl — Matrix			Mischmatrix		
	I/30 sec	$\mu\Sigma$	I. $\mu\Sigma$	I/30 sec	$\mu\Sigma$	I. $\mu\Sigma$
10.000	11.620	15,3	177.800	---	---	---
5.000	5.660	16,2	91.692	2.770	32,5 ¹	90.025
3.000	3.400	15,5	52.700	---	---	---
1.000	1.090	15,4	16.780	1.327	12,5 ²	16.607
500	---	---	---	703	11,8 ³	8.295
300	325	15,2	4.940	---	---	---
100	109	15,0	1.635	165	9,9 ⁴	1.635
30	34	15,0	510	---	---	---
10	11	15,0	165	---	---	---