

ELEMENTENANALYSE DURCH RÖNTGENSPEKTROSKOPIE

Prof.univ. dr.ing Sonia GUTT

Prof.univ.dr.ing Georg GUTT

Universitatea "Ștefan cel Mare" Suceava

Kurzfassung

Bei der Bestrahlung einer Röntgenanode mit einem Elektronenstrahl entsteht eine kontinuierliche Röntgenbremsstrahlung (kontinuierliches Spektrum) und eine diskontinuierliche Röntgenbremsstrahlung (Linienspektrum). Die kontinuierliche Bremsstrahlung bildet die Grundlage der Röntgengrobstrukturanalyse und dient zur internen Fehlersuche in Werkstoffen und Bauteilen. Die diskontinuierliche charakteristische Bremsstrahlung ist eine Elementen - spezifische Röntgenquantenstrahlung und bildet die Grundlage der Röntgenfeinstrukturanalyse und wird zur Untersuchung der chemischen Elementarzusammensetzung der kristallinen Materie sowie zu deren Strukturuntersuchung verwendet. In der Arbeit werden die Grundlagen der Instrumentalanalyse im Bereich der Elementenanalyse durch Röntgenspektroskopie präsentiert.

Summary

The irradiation of the X-ray anode tube with an electron beam determines the admission of a X-continuous slowing down rays(continuous spectra) and a X- discontinuous slowing down rays(lines spectra). The continuous slowing down radiation is the fundamental of the X-ray analysis for the identification of the internal material and constructive elements defects. The X-discontinuous slowing down rays is a quantic characteristic for the elements and it is the fundamental for X-rays structure sensitive analysis to determine elementary chemical composition of the crystalline material and for its structure research. The paper presents the fundamental of the instrumental analysis by X-rays spectroscopy.

Rezumat

La iradierea anodului unui tub Röntgen cu un fascicul de electroni apare o radiație Röntgen de frânare continuă (spectru continuu) și o radiație Röntgen de frânare discontinuă (spectru de linii). Radiația continuă de frânare formează baza analizei Röntgen a structurii brute și este folosită pentru identificarea defectelor interne în materiale și elemente constructive. Radiația discontinuă de frânare este o radiație cuantică caracteristică elementelor și formează baza analizei Röntgen a structurii fine fiind folosită pentru determinarea compoziției chimice elementare a materiei cristaline precum și pentru cercetarea structurii acesteia. În lucrare sunt prezentate bazele analizei instrumentale din domeniul analizei elementare prin spectroscopie Röntgen.

Röntgen Spektralanalyse

Bei der Röntgenspektrealanalyse werden Substanzen mit Elektronenstrahlen - Elektronenstrahlspektroskopie - oder mit Röntgenstrahlen - Fluoreszenzspektroskopie - hoher Intensität bestrahlt. Die angeregten Atome des zu prüfenden Materials senden ihrerseits Röntgenstrahlung aus. Die Wellenlänge (λ) bzw. die Frequenz (ν) der ausgesendeten Strahlung hängt von der Ordnungszahl (Z) eines Elementes im periodischen System, und entsprechend auch von den Elementen aus denen die bremsende Materie besteht, ab. Nach dem Moseleyschen Gesetz gilt:

$$\sqrt{\nu} = K(Z - a) \quad (1)$$

wobei : K, a - Konstanten

Dieses bildet die Grundlage der qualitativen chemischen Analyse der untersuchten Werkstoffe. Die Intensität der ausgesandten Röntgenstrahlung ist ein Maß für die Menge des im Werkstoff anwesenden Elementes und dient zur quantitativen chemischen Analysen.

Elektronenstrahlspektroskopie

Historisch gesehen wurde dieses Verfahren als erstes angewandt. Aparativ ist der Aufwand nicht so groß wie bei der Röntgenfluoreszenzspektroskopie aber es besteht der Nachteil daß man die zu untersuchenden Proben oder Bauteile in hohes Vakuum bringen muß um sie

effizient mit einem Elektronenstrahl zu beschießen. Ebenfalls sind die gebündelten Elektronenstrahlen nicht so hoher Energiedichte wie die Röntgenstrahlen daß wiederum die Anregung tiefergelegener Atomschalen erschwert. In Abbildung 1 ist das Prinzip dieses Verfahrens gezeigt. Der aus einer Elektronenkanone (1) stammende Elektronenstrahl wird über elektrische und magnetische Linsen (2) hoch fokussiert und gezielt abgelenkt und trifft dann auf die Probe (3) die er anregt und spezifische Röntgenstrahlung hervorruft die über Wellenlängendispersive oder Energiedispersive Systeme zerlegt wird und zur qualitativen und quantitativen Analyse verwendet dient. Das gesamte Analysesystem befindet sich im Hochvakuum. Die Elektronenstrahlspektroskopie wird

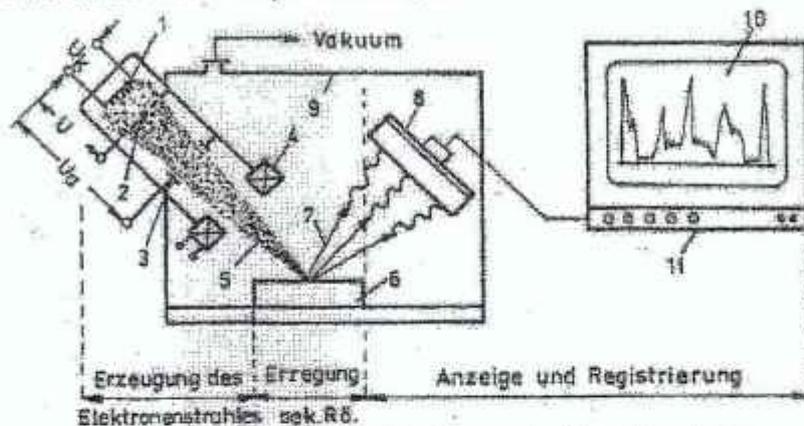


Abb. 1. Prinzip der Elektronenstrahlspektroskopie

- 1.- Katode, 2- Gitter, 3-Anode, 4 - elektrische und magnetische Linsensysteme, 5 - Fokussierter Elektronenstrahl, 6 - Probe, 7- Sekundärer Röntgenstrahl, 8 - Wellenlängendispersive oder Energiedispersive Systeme zur qualitativen und quantitativen Analyse, 9 - Vakuumkammer, 10 - Display, 11- Elektronik

hauptsächlich zur Bestimmung leichter Elemente (B,C,N,O) verwendet, weil die Nachweisempfindlichkeit größer ist wenn die Anregung mit Elektronenstrahl an Stelle des Röntgenstrahls erfolgt. Aufgrund der kleinen Eindringtiefe des Elektronenstrahles ist die Analyse als oberflächen- und nicht als volumenbezogen zu betrachten. Bei diesem Verfahren werden Makrosonden mit dem Durchmesser des Elektronenstrahles von cca 1 mm, oder Mikrosonden mit dem Durchmesser des Elektronenstrahles von cca 1 μ m, verwendet. Zur Zeit verwendet man bei diesem Spektralverfahren hauptsächlich Mikrosonden in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop. Durch diese Kombination wird der Nachteil eines hohen Vakuums heruntergesetzt weil die Rasterelektronenmikroskope prinzipgemäß sowieso hohes Vakuum benötigen. Zugleich wird der Anwendungsbereich eines Rasterelektronenmikroskops auch auf die chemische Spektralanalyse ausgedehnt. Als Zähler werden wegen den dimensional strengen Raumverhältnissen nur Energiedispersive Systeme verwendet deren Detektoren mit Lithium dotierte Silizium - oder Germanium - Halbleiter sind. Zwecks Unterdrückung von elektronischem Rauschen und der Drift der Li-Dotierung wird der Detektor durch flüssigen Stickstoff oder einer Kaskade von Peltier-Thermoelementen tiefgekühlt.

Es gibt zwei grundsätzliche Techniken der Oberflächenanalyse mit Mikrosonden je nachdem ob die Position des Elektronenstrahles auf der Probenoberfläche oder die Winkelstellung des Kristallspektrometers während der Messung konstant bleibt. Im ersten Fall wird die Vielelementanalyse kleinster Oberflächen durchgeführt (quantitative Punkteanalyse. Im zweiten Fall erhält man ein Rasterbild der Intensitätsverteilung der eingestellten Elementenlinie über einen Ausschnitt der Probenoberfläche. Die in dem letzten Fall sehr kurze Verweilzeit des Elektronenstrahles auf den einzelnen Rasterpunkten führt dazu daß man nur relativ große Konzentrationsunterschiede bestimmen kann. Die Größe des analytisch erfaßten Probenvolumens resultiert aus der Eindringtiefe der Primärelektronen diese wiederum hängt

von der Beschleunigungsspannung, und Materialbezogen - von der Ordnungszahl und der Dichte ab. Die Eindringtiefe bei Stahl beträgt bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV cca 1,5 μm . Der Durchmesser des analysierten Brennfleckes liegt bei dem WERT von cca. 1,2x der Eindringtiefe.

Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Der besondere Vorteil Fluoreszenzspektroskopie liegt darin daß die zu analysierende Probe nicht ins Hochvakuum gebracht werden muß weil die Erregung der Atome über Röntgenstrahlen erfolgt die sehr wenig Energie in der Luft verlieren. Es gibt zwei verschiedene Röntgenfluoreszenzspektroskopie Verfahren:

- Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA)
- Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA)

Der Einsatz eines oder des anderen Verfahrens hängt von mehreren Faktoren und Entscheidungen ab, so ist das Energiedispersive- viel schneller als das Wellenlängendispersive-Verfahren. Das letztere ist dann aber genauer, spektral hochauflösender, und im Bereich der Spurenmessung das einzige zugelassene Verfahren.

Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Der Prinzipaufbau eines Wellenlängendispersiv Röntgenfluoreszenzspektrometers, Abbildung 2 ist dem eines Röntgendifraktometers, sehr ähnlich [Gut 04].

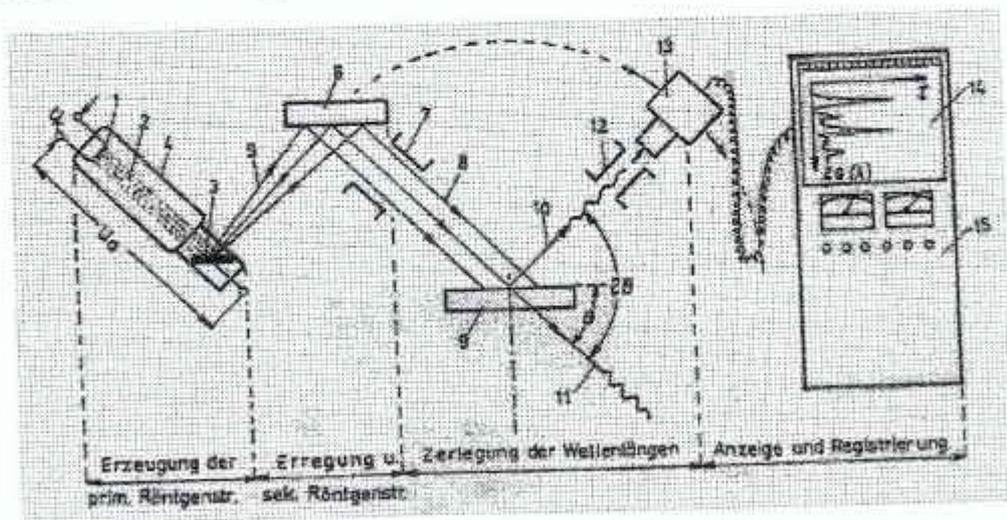


Abb. 2. Prinzip des Wellenlängendispersiven Sequenz-Röntgenfluoreszenzspektrometers
 1 - Katode, 2 - Elektronenstrahl, 3 - Anode, 4 - Röntgenröhregefäß, 5 - primärer Röntgenstrahl, 6 - geprüftes Material, 7 - sekundärer Kollimator, 8 - sekundärer Röntgenstrahl, 9 - geprüftes Material, 10 - gebrochener sekundärer Röntgenstrahl, 11 - durch das Material durchdrungener Röntgenstrahl 12 - sekundärer Kollimator, 13 - Zählrohr, 14 - Spektrogrammregistrierer, 15 - Elektronik

Der Unterschied besteht darin daß bei der Fluoreszenzspektroskopie die zu untersuchende Probe in den Primärfokus der Röntgenröhre gebracht wird und von den Primärröntgenstrahlen angeregt wird. Die von der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung fallen auf den im Goniometer untergebrachten Kristall dessen Netzebenenorientierungen und Netzebenen - Abstand (d) durch die Wahl des Kristalls gegeben ist (zur Analyse der Elemente im Ordnungszahlenbereich 5(Bohr) - 92(Uran) sind in der Regel vier auswechselbare Kristalle mit verschiedenen Netzebenenabständen nötig). Die Wellenlängen der einfallenden Röntgenstrahlen werden bei verschiedenen Stellungen des Analysatorkristalls reflektiert und vom Zählrohr aufgenommen. Der Ablenkwinkel (θ) kann am Goniometer genau abgelesen werden.

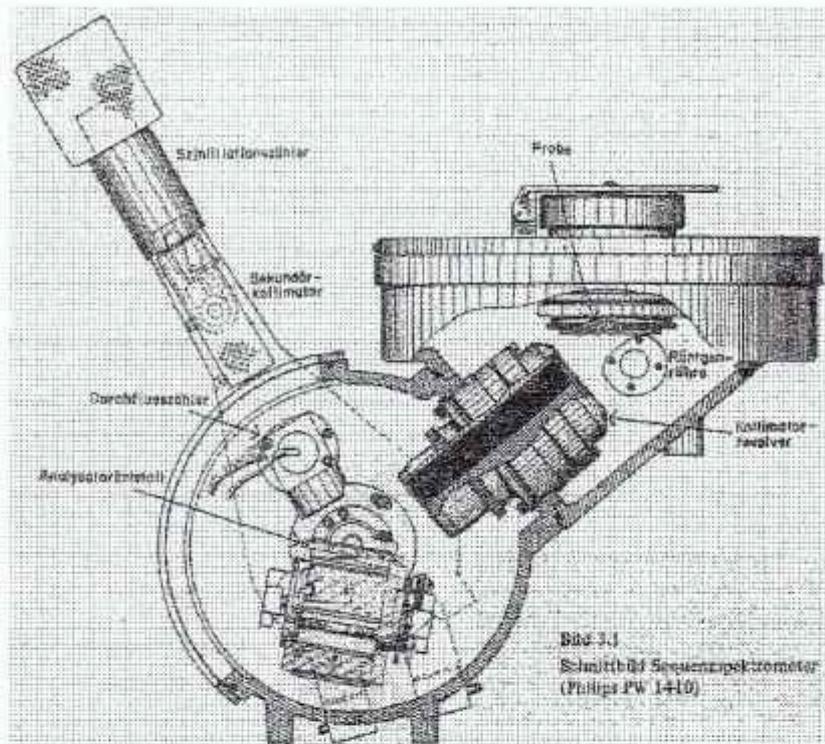


Abb.3. Schnittbild des Goniometers eines Sequenzspektrometers [Hahn Weinheimer 84]

Die Zählrohre , Abbildung 3, bilden ein wichtiges Bestandteil der Spektrometer und enthalten gewöhnlich Durchflußzähler oder Szintilationszähler oder beide zusammen - sogenannte Tandem -Zählrohre , Abbildung 4. Der Durchflußzähler ist praktisch ein

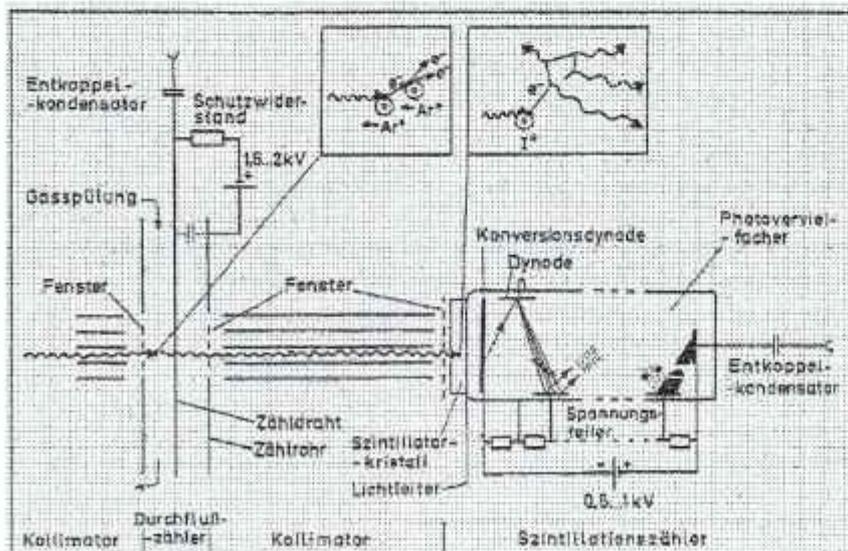


Abb.4. Schematische Darstellung des Tandemzählers

Geiger- Müller Zähler und der Szintilationszähler ist ein Photovervielfacher vor dem im Röntgenstrahlengang ein Szintilationskristall (meist mit Thallium aktiviertes Natrium - Iodit Kristall) angebracht ist. Die Durchflußzähler dienen für langwellige Strahlung ($\lambda > 0,2 \text{ nm}$) und die Szintilationszähler für kurzwellige Strahlung ($\lambda > 0,2 \text{ nm}$). Diese Zäblersysteme können jeder einzeln in seinem Wellenbereich, oder im Tandem - Betrieb im Wellenlängenbereich $0,12 \text{ nm} \dots 0,25 \text{ nm}$, eingesetzt werden.

Die Bragg'sche Formel gibt mit dem bekannten Abstand (d) der Netzebenen die Wellenlänge (λ) der reflektierten Strahlung, und somit das Element daß diese Strahlung

$$2d \sin \Theta = n\lambda$$

(2)

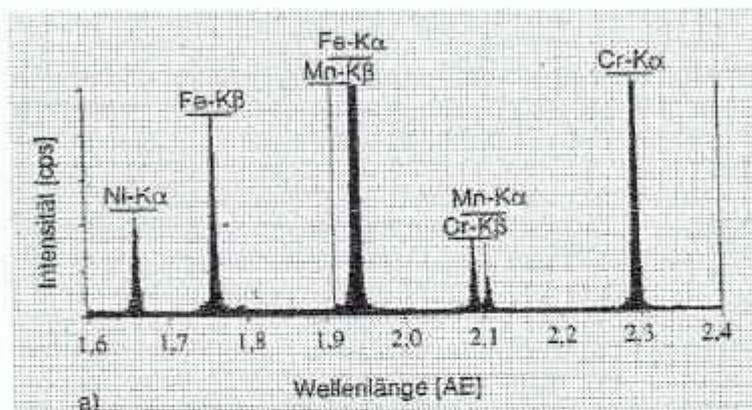


Abb. 5. Wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrogramm eines hochlegierten rostfreien Stahles

aussendet, an. Die Menge des Elementes in der Probe wird über die Intensität der von dem Zählrohr registrierten Strahlung bestimmt. Das von einem Röntgenspektrometer gelieferte Diagramm, Abbildung 5, ist einem Beugungsdiagramm (Refraktogramm) [Gut 04] ähnlich. Der wesentliche Unterschied besteht darin dass die Röntgen - Refraktogramme hauptsächlich zur Bestimmung der Kristallstruktur und die Röntgen- Spektrogramme zur qualitativen und quantitativen chemischen Zusammensetzung von Werkstoffen verwendet werden. Die verwendeten Wellenlänge - Zerlegerkristalle sind echte Einkristalle aus Lithiumfluorid, Thalliumphthalat, Pentaerythrid oder Vielschichtsysteme (z.B. abwechselnde Schichten aus Wolfram und amorphem Kohlenstoff), beim letzteren entspricht die jeweilige Schichtdicke dem Netzebenenabstand.

Mit dem der Röntgenfluoreszenzspektroskopie können Materialdicken bis zu cca 50 μm analytisch erfaßt werden. Die Proben müssen ebene Oberflächen und bis zu einigen Millimetern Durchmesser haben. Die Genauigkeit der quantitativen Analyse hängt wesentlich von der Probenbeschaffenheit ab. Um gut reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen wird immer eine Eichung mit Proben gleicher Oberflächenbeschaffenheit vorgenommen. Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie wird bis zu mittleren Konzentrationen, und besonders im Bereich der Spurenanalytik, mit guten Resultaten eingesetzt.

Mit Spektrometern wie in Abbildung 2. kann jeweils nur eine Wellenlänge analysiert werden und man spricht von einem *Sequenzspektrometer*. Wird an Stelle der

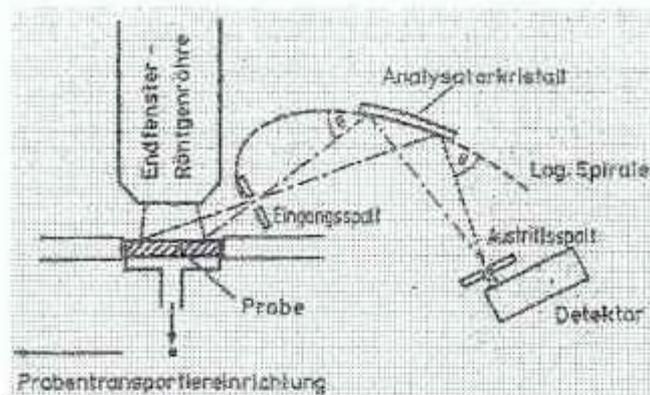
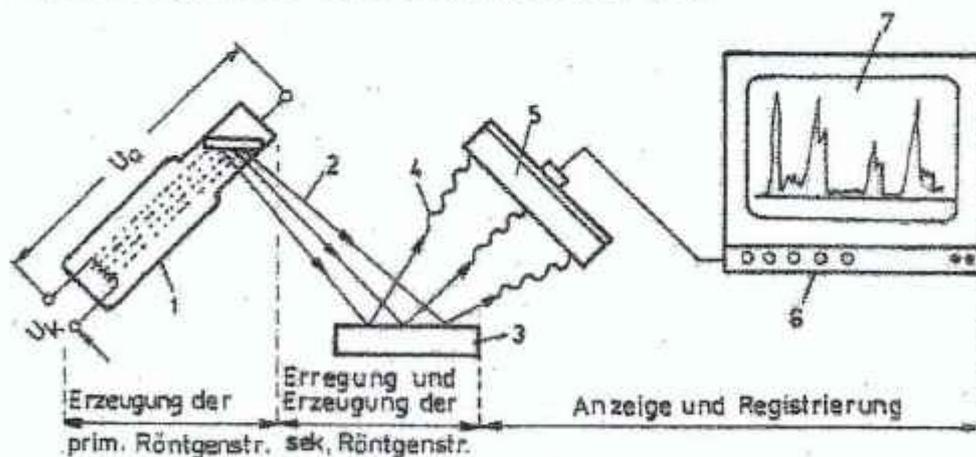


Abb. 6. Bauprinzip des Simultanspektrometers

bei Sequenzspektrometern meist üblichen Röntgenröhren mit seitlichem Austrittsfenster mit Röhren mit Frontalfenster ersetzt so können bis zu cca 30 verschiedene Spektrometersysteme radial um die Probe angeordnet werden, Abbildung 6. Jeder Spektrometerkanal wird auf eine bestimmte Elemente-Linie eingestellt. Man spricht in diesem Fall von *Simultanspektrometern*. Mit einem Simultanspektrometer kann eine Probe gleichzeitig auf alle Elemente untersucht werden für deren charakteristische Linie ein Meßkanal angeordnet ist. Es gibt auch Bauvarianten für tragbare Simultanspektroskope, hauptsächlich für geologische Untersuchungen, hier werden auswechselbaren Kassetten mit je vier Meßkanälen für vier Elemente verwendet.

Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse, Abbildung 7, basiert auf die Messung der diskreten Energie jeder Röntgenwellenlänge als Ausdruck der Konzentration und der Zusammensetzung. Beim Auftreten von einer diskreten Röntgenenergie auf einen Halbleiterdetektor erzeugt diese eine bestimmte Anzahl von

Abb. 7. Prinzipaufbau des Energiedispersiven Röntgenfluoreszenz Spektrometers
Energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrogramm

Elektronen-Lochpaaren und damit einen bestimmten Stromimpuls. Die Stromimpulse werden je nach Stärke von einem Kanal eines Vielkanalanalysators (cca 1000 Kanäle) zugeordnet und geben ein spezifisches Spektrum daß auf der Ordonate die Impulszahl (Proportionalität mit der Konzentration) und auf der Abszisse die Energie (KeV) aufgetragen hat, Abbildung 8.

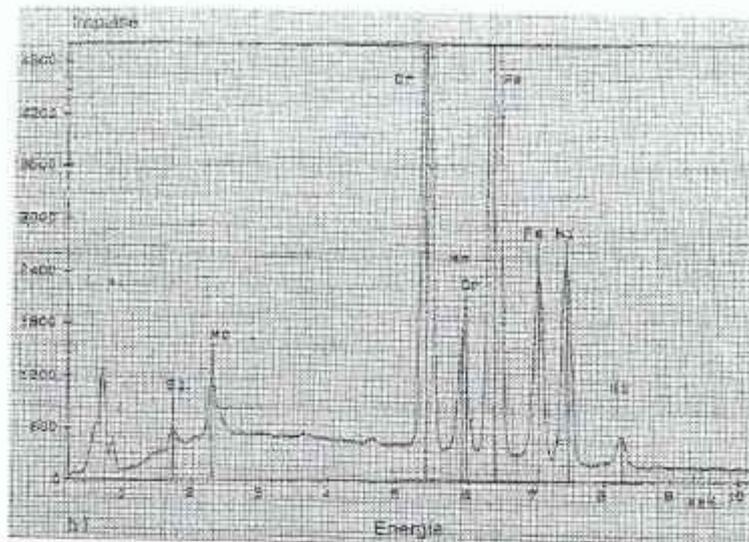


Abb.8. Energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrogramm eines hochlegierten Stahles

Schlußfolgerungen

Röntgenspektroskopie ist ein fortgeschrittener Instrumentalanalyse Bereich und dient zur Elementaranalyse. Ausgehend von der klassischen Röntgenspektroskopie wo die zu analysierende Materie mit schnellen Elektronen beschossen wird, greift man heute hauptsächlich zur modernen Röntgenfluoreszenzspektroskopie wo die Materie mit primären Röntgenstrahlen bestrahlt wird und die sekundär emittierte Röntgenstrahlung die Informationen über die qualitative und quantitative chemische Zusammensetzung der Materie gibt. Der größte Vorteil der Fluoreszenzspektroskopie ist die Tatsache daß die zu analysierende Probe nicht ins Vakuum gebracht werden muß. Die Entwicklung der Halbleiterdetektoren führte zur Gründung der hochauflösenden Energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse, die auf die Messung der diskreten Energie jeder Röntgenwellenlänge als Ausdruck der Konzentration und der Zusammensetzung basiert.

Literaturhinweise

- [Dom 77] - Domke W. Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, 7. Auflage, Verlag Girardet-Essen, 1977, S369-380
- [Gut 00] - Gutt G. u.a. Werkstoffprüfung und Werkstoffcharakterisierung, rum., Technisch Verlag Bukarest, 2000, S. 63-77
- [Gut 03] - Gutt G, u.a –, Schriftstück der Vorlesung Zerstörungsfreie Bauteilprüfung, Fachhochschule Aalen – Deutschland,
- [Gut 04] - Gutt S, u.a –, Beiträge zur Materialstrukturanalyse durch Röntgendiffraktometrie, Analen der Universität Suceava, Nr. , 2004
- [Ste 93] - Steeb S. u.a. Zerstörungsfreie Werkstück und Werkstoffprüfung, 2. Auflage, Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen, 1993, S3-132
- [Ste 97] - Steeb S. – Zerstörungsfreie Materialprüfung, Expert Praxislexikon, Expert Verlag, Renningen- Malsheim, 1997,
- [Blu 77] - Blumenauer H. U.a. Werkstoffprüfung, 4. Auflage, VEB Deutscher Verlag Leipzig, 1977, S.246-286
- [Sch 81] - Schatt W. u.a VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981
- [Sch 74] - Schumann H