

# Totalreflexions – Röntgenfluoreszenz an partikelförmigen Feststoffen

DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades der  
Naturwissenschaften  
des Fachbereiches Physik der Universität Dortmund

vorgelegt von

Alex von Bohlen

2007

**Oda a unas flores amarillas**

Contra el azul movimiento sus azules,  
el mar, y contra el cielo,  
unas flores amarillas.

Octubre llega.

Y aunque sea  
tan importante el mar desarrollando  
su mito, su misión, su levadura,  
estalla  
sobre la arena de oro  
de una sola  
planta amarilla  
y se amarran  
tus ojos  
a la tierra,  
huyen del magno mar y sus latidos.

Polvo somos, seremos.

Ni aire, ni fuego, ni agua  
sino  
tierra,  
sólo tierra seremos  
y tal vez  
unas flores amarillas.

1956 - Pablo Neruda

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>I Einleitung</b>	
1 Motivation	5
1.1 Partikelförmige Stoffe	6
1.2 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz	7
1.2.1 Historisches	7
1.2.2 Die Methode	7
1.2.3 TXRF in der praktischen Anwendung	12
1.2.4 XSW	16
<b>II TXRF und XSW Analysen an partikelförmigen Feststoffen</b>	<b>18</b>
2.1 TXRF	18
2.2 Kleine Partikel	25
2.3 Partikel auf Oberflächen	27
2.4 Kohärente Anregungsstrahlung	34
2.5 Experimentelle Befunde	39
2.6 XSW Messungen an Nano-Partikeln	41
2.7 Bewertung	50
<b>III Anwendungen. TXRF Analysen von partikelförmige Stoffen</b>	<b>52</b>
3.1 Partikelförmige Luftinhaltsstoffe	52
3.2 Aktive Sammlung von partikelförmigen Stoffen	54
3.3 Filtration	56
3.4 Dieselruß	58
3.5 Die Lunge als Filter	61
3.6 Impaktion	64
3.7 Emission von Partikeln aus Fahrzeugen	69
3.8 Partikelförmige Stoffe durch Laserabtrag	71
3.9 Ungeeignete Probenahme durch Abrieb	72
3.10 Partikelförmige Pigmente	74
3.11 Polychrome Skulpturen	78
3.12 Tinten und Buchmalereien	79
3.13 Historische Lacke	83

<b>IV Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>86</b>
4.1 Zusammenfassung	86
4.2 Ausblick	87
<b>V Literaturverzeichnis</b>	<b>88</b>
5.1 Bücher	86
5.2 Literatur	95
<b>VI Danksagung</b>	<b>96</b>

## **I – Einleitung**

### **1 Motivation**

Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) gilt als etablierte physikalische Methode im Dienste der ‚Instrumentellen Analytischen Chemie‘. Sie erfreut sich aber nur einer mäßigen Verbreitung. Über Gründe kann nur spekuliert werden, denn die Methode ist relativ einfach im Aufbau, kostengünstig, robust und vielseitig einsetzbar. Ein besonderes Merkmal der TXRF ist der extrem mikroanalytische Charakter. Hier liegt ein wesentlicher Vorteil, aber auch eine Einschränkung für den alltäglichen Einsatz.

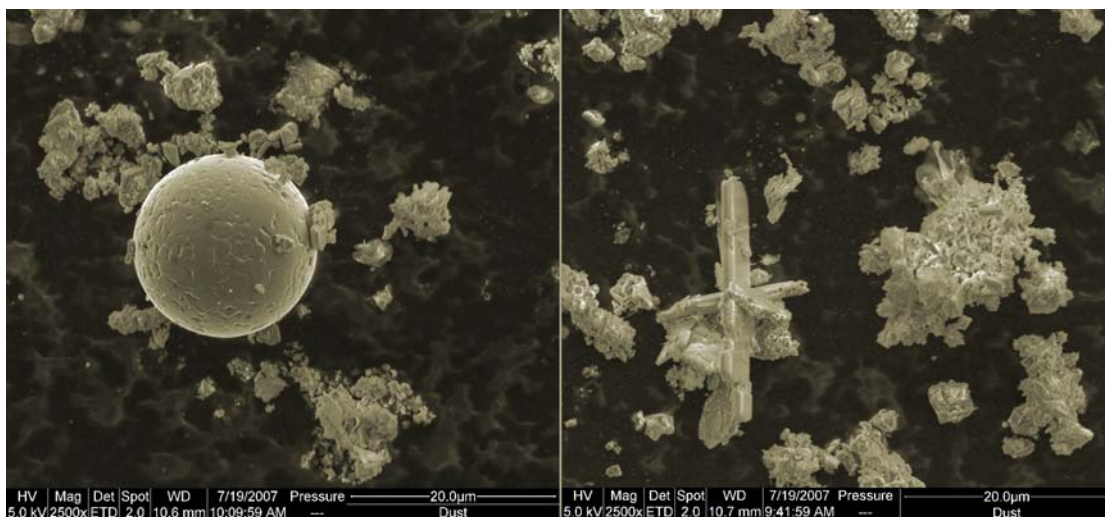
Die TXRF wurde erfolgreich für die Elementanalytik und für die Oberflächenanalytik eingesetzt. Der typische Einsatz ist dabei die Analyse von Residuen nach Eindampfen von Flüssigkeiten. Die Idee zu dieser Arbeit entstammt der nicht vollständigen Erfassung und Klärung beim Einsatz der TXRF für die Analyse von partikelförmigen Feststoffen. Der direkte Weg, Feststoffe ohne Probenvorbereitung zu analysieren, birgt einige Besonderheiten in sich. Neben einer einfacheren, in diesem Falle sogar einer fast nicht vorhandene Probenvorbereitung, bietet er Möglichkeiten, zusätzliche Informationen über das Probengut zu erhalten. So bleiben unter anderen Angaben über Größe, Größenverteilung, Farbe, magnetisches Verhalten oder chemische Bindungen einer Probe nach erfolgter Analyse meist erhalten. Diese Daten können nach erfolgter Röntgenspektroskopie, entweder dem Datensatz direkt entnommen werden, oder durch weitere Untersuchungen erhoben werden. Beim Lösen von Substanzen gehen diese Informationen verloren. Andererseits gewinnt die Analyse durch die Homogenisierung an statistischer Sicherheit. Analysen von nur einigen Partikeln, die aus einem größeren Kollektiv oder aus einem Verband isoliert werden, geben in der Regel keine verlässliche Auskunft über das gesamte Probengut. Sie sind als sogenannte ‚Mikroanalysen‘ anzusehen und ihre Ergebnisse kritisch zu bewerten.

Die Vorgehensweise, Partikel in kleiner Anzahl zu untersuchen, hat durchaus ihre Berechtigung. Effekte, die bei der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz und allgemein bei der Anregung zur Röntgenfluoreszenz an partikelförmigen Proben unter streifendem Einfall der Primärstrahlung zustande kommen, werden im Folgenden ausführlich diskutiert. Einige Beispiele zu Analysen von partikelförmigen Substanzen, die zur Lösung von Problemen aus Kunst, Kultur, Medizin und Umweltschutz herangezogen wurden, werden vorgestellt. Ergänzend werden Beispiele von dünnen Feststoffproben, die Partikel enthalten, vorgestellt.

## 1.1 Partikelförmige Stoffe

Eine Vielzahl von Stoffen kommt in der Natur als Partikel vor. Diese Partikel werden in Abhängigkeit von ihrer Größe, Dichte und Form auch in die Atmosphäre eingebracht, transportiert und wieder deponiert. Große Partikel werden aufgrund der Gravitation nur kurze Wegstrecken weitergetragen, mittlere über längere Strecken, und sehr feine verweilen in der Schwebelage solange sie nicht aktiv deponiert werden. Unabhängig von der Größe bilden Partikel Agglomerate (verklebte Partikel) und Konglomerate (verklumpte Partikel), sind selten dispers verteilt anzutreffen und kommen sehr selten monodispers vor.

Abbildung 1.1 zeigt zwei rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer typischen Staubprobe, wie sie in einer Großstadt gefunden wird. Mineralische Anteile, verklebte und verklumpte feine Rußpartikel und Flugaschen teilen sich das Feld. Aber auch andere Stoffe kommen als Partikel in der Natur vor oder werden vom Menschen als solche hergestellt. Man denke nur an Pollenkörnchen oder an Pigmente. In den letzten Jahren sind sogenannte Nanopartikel in den Vordergrund gerückt. Sie zu charakterisieren ist eine Herausforderung.



**Abb. 1.1** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Partikeln im Großstadtstaub. Links, typische Ausbildung kugelförmiger Flugaschen, rechts kristalline Stoffe geogenen Ursprungs und agglomerierte Rußpartikel.

## 1.2 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz

### 1.2.1 Historisches

Totalreflexion von Röntgenstrahlen ist seit langem bekannt [1], ihr Einsatz zur nachweisstarken Elementanalyse wurde aber erst von Yoneda und Horiuchi 1971 [2] in Japan erkannt. Als vielversprechende Methode der ‚Instrumentellen Analytische Chemie‘ geriet sie erst in Vergessenheit und wurde dann einige Jahre später von Aiginger und Wobrauschek in Österreich theoretisch untermauert [3] und von Knoth und Schwenke [4] in Deutschland aus dem Laborprototyp-Stadium technisch weiterentwickelt. So stand Anfang der 1980er Jahre ein kommerziell erhältliches Gerät mit einem ausbaufähigen methodischen Hintergrund bereit. Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (**T**otal **R**eflection **X**-Ray **F**luorescence Analysis, **TXRF**) fand langsam Einzug in Labore in Industrie und Forschung. In den Anfängen wurden vorwiegend Residuen nach Eindampfen von wässrigen Lösungen untersucht [5-7]. Erste Versuche, die Methode für Feststoffe einzusetzen, haben von Bohlen et al. 1988 [8] durchgeführt. Ab den frühen 1990er Jahren verbreitete sich die Methode rasch; eine im zweijährigen Turnus wiederkehrende Konferenz wurde etabliert, die auch heute noch Bestand hat. Die Bandbreite der mittels TXRF erfolgreich bearbeiteten Fragestellungen umfasst fast alle Themen der Analytischen Chemie, viele Bereiche des Umweltschutzes und der Qualitätskontrolle, der Oberflächenanalytik, sowie ausgewählte Bereiche aus Medizin, Biologie, Ökotoxikologie, Kunst und Archäologie [9-14]. Theoretische Betrachtungen zur Untermauerung der Methode, Modellrechnungen und Simulationsrechnungen wurden publiziert [15-21]. In einer von Klockenkämper vorgelegten Monographie [B3] ist die Methode mit ihren wesentlichen Anwendungen ausführlich beschrieben worden.

Aktuell erfreut sich die Methode einer nur mäßigen Verbreitung. Die Anzahl weltweit erreichter Publikationen liegt bei ca. 1000 Originalarbeiten, etlichen Übersichtsartikeln und einigen Buchbeiträgen.

### 1.2.2 Die Methode

Trifft ein Röntgenstrahl unter einem sehr kleinen Winkel auf eine plane, ebene Oberfläche, wird er an ihr totalreflektiert. Der Vorgang der Totalreflexion ist nur dann möglich, wenn eine Welle von einem optisch dichteren Medium in ein optisch dünneres eindringen soll und nachfolgende Bedingungen erfüllt sind:

Für ein absorbierendes Medium ist der Brechungsindex  $n$  gegeben durch

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1.1)$$

mit  $\sqrt{-1} = i$ .

Der Realanteil  $\delta$  wird Dekrement genannt und ist ein Maß für die Dispersion. Für Röntgenstrahlen ist  $\delta$  von der Größenordnung  $1 \cdot 10^{-6}$ . Der Imaginärteil  $\beta$  ist ein Maß für die Absorption, deutlich kleiner als  $\delta$  und für viele Medien sehr ähnlich. Beide Größen können auf folgende physikalische Parameter zurück geführt werden

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \frac{\sum Z_i}{\sum A_i} \rho \lambda^2 \quad (1.2)$$

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \left( \frac{\mu}{\rho} \right) \rho \quad (1.3)$$

wobei  $N_A$  die Avogadro Zahl,  $r_0$  der klassische Elektronenradius ( $2,818 \cdot 10^{-15}$  m),  $Z_i$  die Ordnungszahl und  $A_i$  relative Atommasse des Elementes  $i$ ,  $\rho$  die Dichte,  $(\mu/\rho)$  der Massenschwächungskoeffizient und  $\lambda$  die Wellenlänge der Strahlung ist. Die Totalreflexion von Röntgenstrahlen kommt bei sehr kleinen Einfallswinkeln (Glanzwinkeln) zustande. Für alle Materialien sind die Brechungsindices  $n$  im Bereich der Röntgenstrahlung kleiner 1, dem Brechungsindex für Vakuum. Für durchsichtige Medien für die  $\beta/\delta \approx 0$  ist, gilt, dass es eine wohl definierte Grenze  $\alpha_{krit}$  gibt, den sogenannten Kritischen Winkel der Totalreflexion. Er kann nach dem Brechungsgesetz berechnet werden

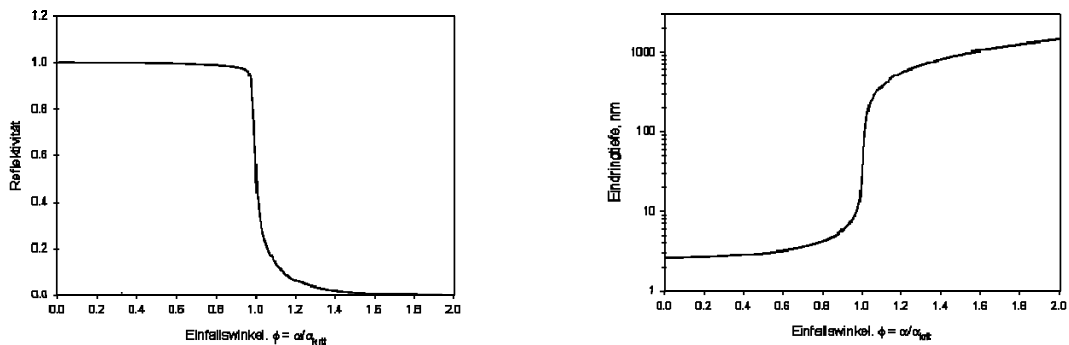
$$\alpha_{krit} = \sqrt{2\delta} \quad (1.4)$$

Für Molybdän  $K\alpha$  Strahlung ( $E = 17,44$  keV oder  $\lambda = 0,0711$  nm) die Quarzglas streift, ist  $\delta = 1,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $\beta = 4,6 \cdot 10^{-9}$  und  $\alpha_{krit} = 1,73$  mrad oder 5,9 Bogenminuten [9].

Allgemein zeichnet sich die Totalreflexion an einer Oberfläche durch hohe Reflektivität und eine sehr geringe Eindringtiefe in das Medium aus. Beide Größen können, in Abhängigkeit vom Einfallswinkel, berechnet werden [18]. In Abbildung 1.2 ist beispielhaft der Verlauf für Molybdänstrahlung und Quarzglas

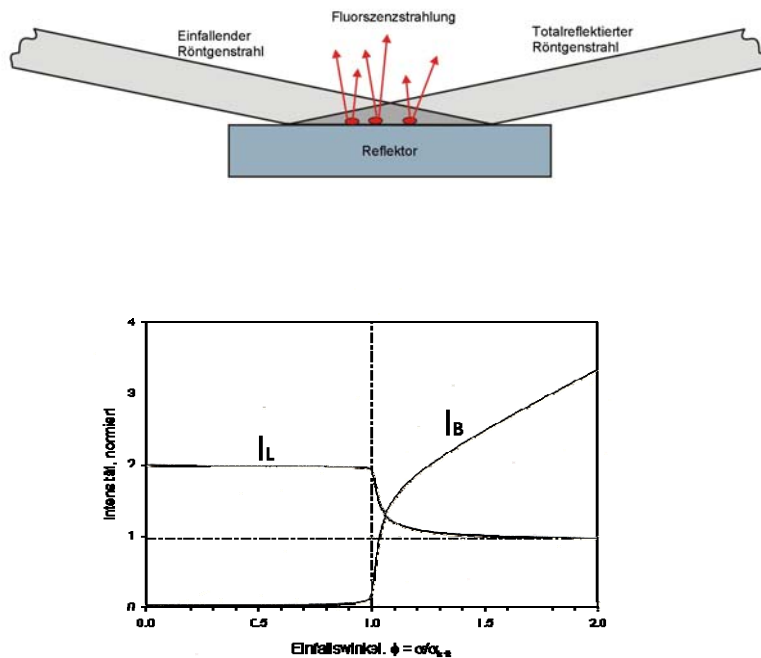


als Reflektormaterial wiedergegeben. Der Verlauf der Reflexion steigt drastisch von Werten kleiner als 0,3 bis zu fast 1 (100%) um  $\alpha_{\text{krit}}$  an, während der Verlauf der Eindringtiefe der Strahlung drastisch in der Nähe von  $\alpha_{\text{krit}}$  von einigen  $\mu\text{m}$  auf 3,3 nm abfällt.



**Abb. 1.2** Reflexionsverhalten einer Oberfläche bei Einstrahlung von Röntgenstrahlen unter kleinen Winkeln (links);  $\alpha_{\text{krit}}$  der kritische Winkel der Totalreflexion variiert abhängig vom Material für Röntgenstrahlen von 5 bis 20 Bogenminuten. Die Eindringtiefe für Röntgenstrahlen in das Material in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ist rechts dargestellt. Ein drastischer Abfall ist um den Winkel der Totalreflexion zu beobachten (rechts), nur ein geringer Teil der Strahlung wird bei Winkeln  $\alpha < \alpha_{\text{krit}}$  in Form einer evaneszenten Welle in das Material eingekoppelt. Beide Kurven stammen aus theoretischen Berechnungen.

Für die Spektralanalyse bietet dieses Verhalten von Röntgenstrahlen hervorragende Voraussetzungen, um Röntgenfluoreszenzanalysen durchzuführen. Der Primärstrahl erzeugt, wenn die Anordnung in Abbildung 1.3 gewählt wird, kaum Streuung an dem Probenträgermaterial. Dieser Umstand führt zu einer drastischen Reduktion des spektralen Untergrundes gegenüber der herkömmlichen Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) von bis zu drei Größenordnungen. Die Probe erfährt hingegen im Mittel eine doppelte Anregung durch den einfallenden- und durch den reflektierten Strahl. Folge ist ein empfindlicher Nachweis für Elemente in einer sehr kleinen Probenmenge, die auf einer totalreflektierenden Oberfläche positioniert wird. Absolut lassen sich mittels Röntgenröhrenanregung Mengen bis in den unteren Picogramm-Bereich nachweisen, bei Synchrotronstrahlanregung kann man sogar bis in den unteren Attogramm-Bereich vordringen.



**Abb. 1.3** Schematische Anordnung zur Nutzung der Totalreflexion von Röntgenstrahlen für die Spektralanalyse (oben) und der Verlauf für Linienintensität  $I_L$  und Untergrundintensität  $I_B$ .

Der spektrale Untergrund ist maßgeblich durch Rayleigh- und Compton-Streuung der Anregungsstrahlung bedingt und ist proportional zu

$$I_B \propto \sin(\phi) (1 - R) \quad , \quad (1.5)$$

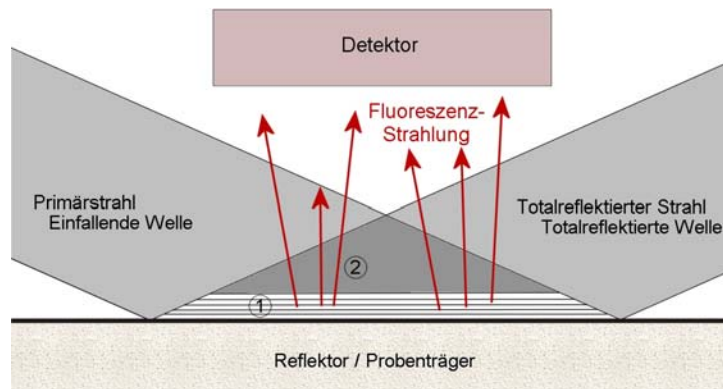
wobei  $R$  der Reflexionsfaktor ist. Bei größeren Winkeln folgt der spektrale Untergrund dem bekannten  $\sin(\phi)$ -Gesetz, in der Nähe des kritischen Winkels der Totalreflexion fällt die Intensität vom spektralen Untergrunde drastisch mit  $(1-R)$  ab.

Befindet sich eine Probe auf einem Reflektor, so erfährt sie durch den einfallenden und den reflektierten Strahl eine doppelte Anregung. Für die Linienintensität eines Analyten in einer Probe gilt:

$$I_L \propto (1 + R) \quad . \quad (1.6)$$

Die Linienintensität ist fast verdoppelt unterhalb des kritischen Winkels  $\alpha_{\text{krit.}}$ . Somit konnte das Signal-zu-Rausch Verhältnis um den Faktor  $I_L / \sqrt{I_B}$  gegenüber der herkömmlichen RFA verbessert werden, also um etwa drei Größenordnungen [9].

Darüber hinaus sollte hier schon erwähnt werden, dass im Bereich des Überlappungsdreiecks der einfallenden- und der reflektierten Strahlung (vgl. Abb. 1.3) sich ein Feld von stehenden Wellen ausbreiten kann (Abb. 1.4), sofern die Kohärenzlänge der Primärstrahlung ausreichend ist. Dieses Feld von stehenden Wellen ist von höchstem Interesse, wenn es um die Erfassung kleiner partikelförmigen Substanzen oder oberflächennahe Schichten geht.



**Abb. 1.4** Totalreflexion von Röntgenstrahlen an einem geeigneten Reflektor und Nutzung dieses Phänomens zur effizienten Anregung der Röntgenfluoreszenz. (1) Interferenzfeld (2) unmodulierte doppelte Anregung.

Ausführliche Berechnungen zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen, die i) über die Wechselwirkung der Röntgenquanten mit einem Festkörper Auskunft geben, ii) mit Gitterschwingungsmodellen, iii) Wellenausbreitung, stehende Wellen und deren Fortpflanzung im Festkörper, die Maxwell's- und Fresnel's- Gleichungen berücksichtigen, werden u.a. von Parratt, Bedzyk, Egorov, de Boer und Schwenke [16, 18-21] behandelt.

### 1.2.3 TXRF in der praktischen Anwendung

Der Einsatz der Totalreflexion von Röntgenstrahlen im Dienste der ‚Instrumentellen Analytischen Chemie‘ setzt voraus, dass ein für die Praxis vielseitiges Spektrometer zur Verfügung steht, mit dem reale Proben untersucht werden können. Die TXRF kann als moderne Variante der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz (EDXRF) aufgefasst werden, die sich im Wesentlichen durch die geometrische Anordnung der Anregung unterscheidet. Dieser Unterschied hat weitreichende Konsequenzen, die sich auf die ganze Röntgenspektroskopie niedergeschlagen haben und im Folgenden präsentiert werden.

Die Vorteile einer streifenden Beleuchtung eines Reflektors, der als Probenträger für kleine Probenmengen dient, wurden in 1.2.2 beschrieben. Diese sind aber nur einige Vorteile, der Methode.

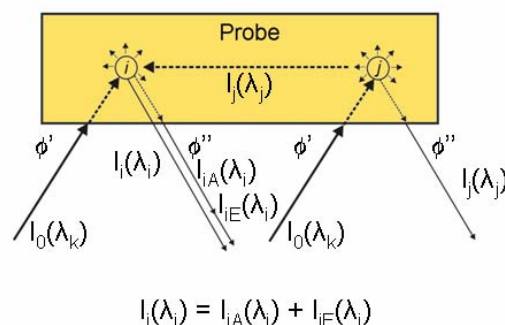
Generell hat man es in der Röntgenspektroskopie mit wenigen Spektrallinien zu tun, also mit recht einfachen Spektren. Leider haften der Röntgenfluoreszenz-Analyse schwere Matrixeffekte an, die nur mit einem hohen Kalibrierungsaufwand oder mit einem hohen Rechenaufwand zu beherrschen sind.

In der Röntgenspektroskopie spricht man von Matrixeffekten, wenn Sekundäranregung und Absorption von Strahlung in der Probe selbst zustande kommen. Sie führen zu einer Anhebung oder Senkung der Signale und dadurch zu nicht linearen Verhältnissen zwischen der Intensität der Strahlung und der Konzentration der Analyten. Sie werden durch die Sherman-Gleichung

$$I_i(\lambda_i) = g_i C_i \frac{\mu_i(\lambda_k) \cdot I_0(\lambda_k) \cdot \Delta\lambda_k}{\mu'_s(\lambda_k) + \mu''_s(\lambda_i)} \left[ 1 + \sum_j \delta_{ij} C_j \right] \quad (1.7)$$

beschrieben, die Sherman mit Hilfe des Diagramms in Abb. 1.5 1955 abgeleitet hat. Eine exzellente Einführung und Darstellung der Problematik gibt Rousseau [22] in seinem Tutorial.

**Abb. 1.5.** Modell einer Probe mit zwei Elementen und ihre gegenseitige Beeinflussung bei der Röntgenfluoreszenz. Es könnte sich z. B. um eine Fe-Ni Legierung handeln.



Diese Matrixeffekte kommen nur dann zustande, wenn die Probe eine gewisse Dicke, die auch noch Element abhängig ist, aufweist. Glücklicherweise kann man sich unter streifenden Einfall der Primärstrahlung mit geringen Materialmengen begnügen, so dass diese ‚unendlich‘ dünn für Röntgenstrahlen erscheinen (Berechnung in Teil II). In anderen Worten: Matrixeffekte treten nicht auf. Die Konsequenz ist eine Erleichterung bei der Konzentrationsberechnung, da lineare Verhältnisse vorliegen. Es ist sogar möglich, relative Elementempfindlichkeiten zu ermitteln und nach der Methode des ‚Inneren Standards‘ zu quantifizieren [9, 17]. Dabei werden die Fluoreszenzsignale aufgezeichnet und relative Massenanteile nach

$$c_x = \frac{I_x / S_x}{I_{Fe} / S_{Fe}} \cdot 100 \text{ a.u.} \quad (1.8)$$

ermittelt. Wobei  $c_i$  der Massenanteil des Elementes  $i$ ,  $I_i$  gemessene Impulse für das Element  $i$  und  $S_i$  die relative Empfindlichkeit des Elementes  $i$  ist. Erfasst man nicht alle Elemente in einer Probe, so kann auch ebenso auf die Summe der gemessenen Elemente normiert werden

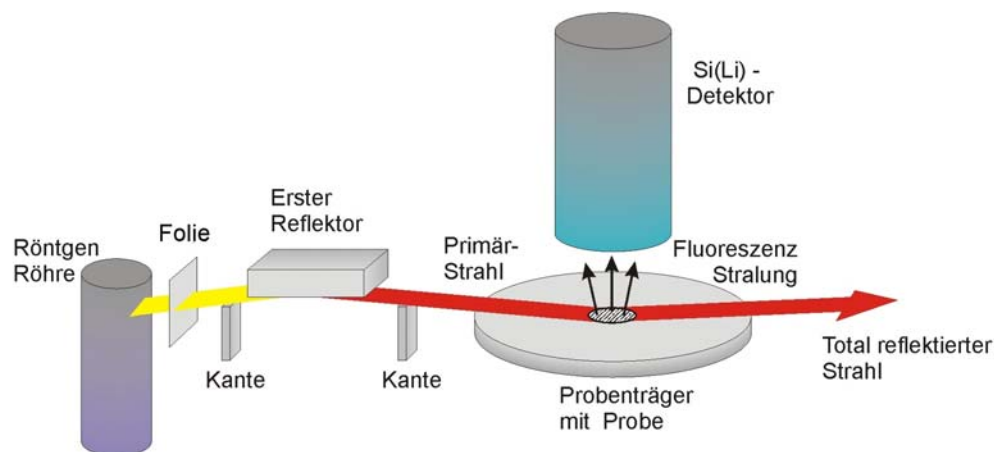
$$c_x = \frac{I_x / S_x}{\sum_i I_i / S_i} \cdot 100 \% \quad (1.9)$$

Beide Methoden liefern nur Relativwerte. Kennt man aber die Probenmasse, so ist man in der Lage, durch Zugabe einer definierten Menge eines in der Probe nicht enthaltenen Elementes alle anderen Elementgehalte quantitativ zu ermitteln:

$$c_x = \frac{I_x / S_x}{I_{\text{int}} / S_{\text{int}}} \cdot \frac{m_{\text{int}}}{m} \quad (1.10)$$

TXRF ist also eine ausgesprochene ‚Mikro-Methode‘, die es erlaubt, frei von Matrixeffekten Elementanalysen durchzuführen.

Die dazu entwickelten Geräte unterscheiden sich unwesentlich von einander. Eine Skizze der relevanten Komponenten ist in Abb. 1.6 zu sehen. Ein schmales Bündel Röntgenstrahlen aus einer Röntgenröhre wird durch ein Bandpassfilter (bestehend aus Folien, Strahl einengenden Schneiden und einem Reflektor) geleitet. Dieser ‚monochromatisierte‘ Primärstrahl wird unter einem sehr kleinen Winkel auf einen Reflektor geleitet. Dort wird er totalreflektiert, und danach an Blei absorbiert. Im zentralen Bereich des Reflektors kann eine kleine Probe sehr effektiv zur Röntgenfluoreszenz angeregt werden. Das Fluoreszenzsignal wird durch einen Halbleiter-Detektor, der dicht über der Probe positioniert wird, um möglichst viel Fluoreszenzstrahlung zu erfassen, angezeigt. Simultan können bis zu 35 Elemente registriert werden. Das System arbeitet in Luft unter Atmosphärendruck und kann deswegen leichte Elemente mit Ordnungszahlen kleiner als 14 (Silicium) nicht registrieren, da deren Strahlung von der Luft bereits über kleine Strecken vollständig absorbiert wird.



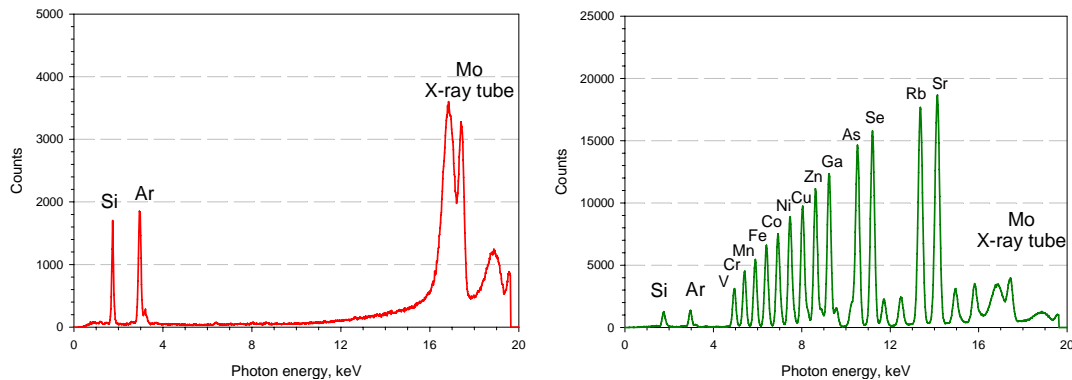
**Abb. 1.6** Schematischer Aufbau eines TXRF-Spektrometers.

Geräte und Anwendungen wurden oft beschrieben. Mehrere Übersichtsartikel wurden zum Thema verfasst, so sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen [10-14, 23]. Hier sollen nur noch einige Eckdaten aufgelistet und ein paar typische Spektren vorgestellt werden, die die Vorteile der TXRF als Analysenmethode unterstreichen sollen.

Bei der TXRF hängen die absoluten Nachweisgrenzen stark vom Element ab. Die Zahlenwerte für ein Röhren-Gerät liegen im unteren pg-Bereich für

Übergangsmetalle und steigen bis in den ng-Bereich für leichtere Elemente an. Die relativen Nachweisgrenzen hingegen variieren deutlich stärker. Zum einen wird beim Eindampfen von Flüssigkeiten auf dem Reflektor/Probenträger (die klassische Probenvorbereitung für die TXRF) eine Voranreicherung betrieben, die es erlaubt, Spurenanalysen in den  $\mu\text{g l}^{-1}$  bis  $\text{ng l}^{-1}$  Konzentrationsbereich vorzudringen. Zum anderen gelingt es nur im  $\mu\text{g g}^{-1}$  Bereich bei Feststoffen mit leichter Matrix (Gewebe, Holz) zu arbeiten, bedingt durch die begrenzte Menge, die noch einen einwandfreien Betrieb garantieren. Diese Werte sind Richtangaben, die ungeachtet einer chemischen oder physikalischen Probenvorbereitung, ohne Mühe zu erreichen sind.

Abbildung 1.7 zeigt TXRF-Spektren, die mit einem kommerziellen Röhrengerät, das mit dem Reflexionsmodul EXTRA IIa Seifert & Co, Ahrensburg mit einem Detektor / Vielkanalanalysator QX 2000 Link System, Oxford Instruments ausgestattet ist, aufgenommen sind. Die Anregung erfolgte mit der gefilterten Strahlung einer 2 kW Molybdän Feinfokus-Röhre, die bei 50 kV und 38 mA betrieben wurde.



**Abb. 1.7** TXRF-Spektren von einem sauberen Quarzglassträger (links). Neben den Compton- und Rayleigh-Peaks der gestreuten Molybdän Primärstrahlung, erkennt man das Signal von Silicium aus dem Quarzglas ( $\text{SiO}_2$ ) und das von Argon aus dem dünnen Luftspalt zwischen Reflektor und Detektor. Im mittleren Bereich ist der geringe spektrale Untergrund frei von Signalen zu sehen. Daneben (rechts) ist das Spektrum eines Multielement-Standards abgebildet. Die Elementkonzentration ist in diesem Falle für alle 13 Elemente gleich, so dass die relativen Empfindlichkeiten deutlich zu erkennen sind. In der Reihe fehlen aus chemischen Gründen Germanium und Brom. Auch das Edelgas Krypton fehlt. Ihre relativen Empfindlichkeiten lassen sich aber recht genau interpolieren.

### 1.2.4 X-ray Standing Waves – XSW

Im Bereich der Totalreflexion, unmittelbar über der reflektierenden Fläche (vgl. Abb. 1.4), bildet sich ein Feld von stehenden Wellen aus [10,16, 24-26]. Dieses Feld kann zur Schichtdickenbestimmung und zur Klärung der Morphologie des Probengutes herangezogen werden. Das statische Feld kann zur dynamischen Längenmessung eines kleinen Abstandes senkrecht zur Reflektoroberfläche eingesetzt werden. Dazu gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

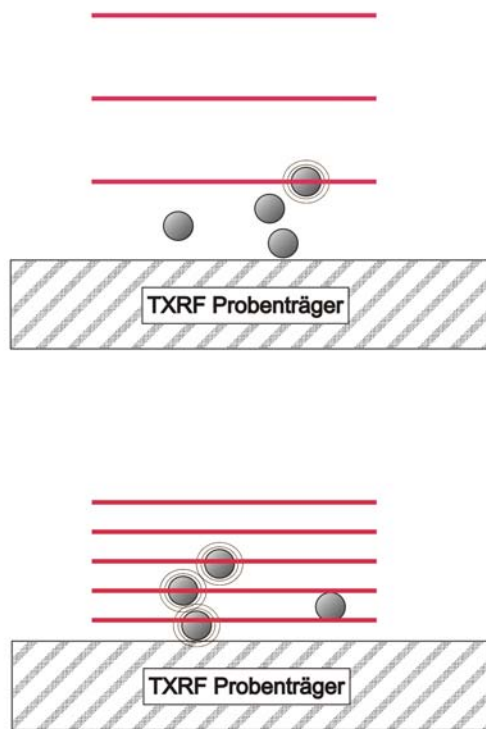
i) durch sinnvolle Variation des Einfallswinkel der Primärstrahlung von  $0^\circ$  bis etwa zum doppelten Wert des kritischen Winkel  $\alpha_{\text{krit}}$  ‚verdichtet‘ sich das Interferenzbild und wandert kontinuierlich in Richtung Oberfläche. Diese erreicht es bei  $\alpha_{\text{krit}}$  und dringt danach in das Substrat ein. Während des Vorganges der kontinuierlichen Verdichtung durchwandern Noden und Antinoden den Raum. Befindet sich ein Atom in einem gewissen Abstand zur Oberfläche, wird es je nach Interferenzstreifenlage zur Fluoreszenz angeregt oder nicht angeregt. Zeichnet man die Fluoreszenz gegen den Einfallswinkel auf, erhält man das sogenannte ‚X-ray Standing Waves‘-Spektrum. In diesen Aufzeichnungen sind neben den Angaben der herkömmlichen Elementbestimmung, die morphologische Erscheinung (Partikel, Residuum, Film) und die Dimension (Ausdehnung) senkrecht zur Reflektorfläche enthalten.

ii) durch das Durchstimmen der Energie der Primärstrahlung bei feststehendem Einfallswinkel erreicht man einen ähnlichen Effekt. Dieser Weg ist, im Hinblick auf ständig wechselnden Anregungsbedingungen zur Röntgenfluoreszenz, von geringerem Interesse, es sei denn, man möchte auf diesem Wege über eine Absorptionskante zusätzliche Informationen über das Probengut erhalten.

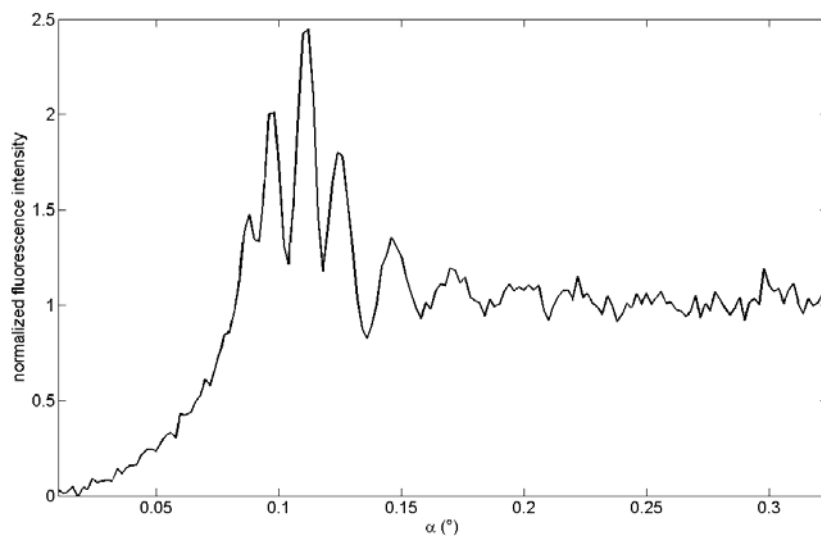
Die Längenauflösung senkrecht zur Reflektoroberfläche ist von den gewählten Anfangsbedingungen abhängig, erreicht bei geeigneten Systemen ein bis zwei Zehntel nm. Die anfallenden Messzeiten liegen mit ca. 30 Minuten pro Durchlauf in vertretbaren Grenzen. Die Methode versagt bei rauen Oberflächen und ist nur bedingt einsetzbar wenn ein ‚schweres‘ Element als kompakte Schicht in Front liegt.

Zur Veranschaulichung der Vorgänge sind in Abbildung 1.8 schematisch die Anregung im Interferenzfeld und die Fluoreszenz bei zwei unterschiedlichen Winkeln gezeigt. In Abbildung 1.8. ist ein typisches XSW-Spektrum einer mit Gold-Clustern auf der Oberfläche beladenen Polystyrolschicht auf einem oxidierten Silicium-Wafer zu sehen [24, 25].





**Abb. 1.8** Anregung zur Fluoreszenz unter streifendem Einfall der Primärstrahlung. Oben ist  $\alpha \ll \alpha_{\text{krit}}$ , unten ist  $\alpha < \alpha_{\text{krit}}$ , wobei  $\alpha_{\text{krit}}$  der kritische Winkel der Totalreflexion ist.



**Abb. 1.9** XSW-Spektrum des Goldsignals einer mehrschichtigen Probe. Probenaufbau von unten nach oben: Silicium = Substrat, Siliciumdioxid  $\sim 1$  nm, Polystyrol  $\sim 80$  nm, Gold-Cluster  $\sim 1$  nm [24, 25].

## II – TXRF und XSW Analysen an partikelförmigen Feststoffen

### 2.1 TXRF

Eine erste Abschätzung für die Stoffmenge, die eine noch ungestörte TXRF-Analyse in Bezug auf die Dicke und Masse verschiedener Materialien erlaubt, wurde von Klockenkämper und von Bohlen beschrieben [15]. Ungestört heißt in diesem Falle eine geringe Probenmenge, die eine raue, nicht deckende, dünne Schicht auf einem ebenen, nicht rauen Probenträger erzeugt, wobei keine Matrixeffekte entstehen können. Speziell bedeutet es, dass keine nennenswerte Absorption und/oder Sekundärfluoreszenz für Röntgenstrahlen statt findet. Ein einfaches Modell wurde dazu entwickelt und enthält folgende Punkte:

- i) Strahlengeometrie als Randbedingung
- ii) Modellhafte Matrices - biologisch, mineralisch, metallisch
- iii) Berechnung der maximalen Massenbelegung

Zur Berechnung der Linienintensitäten gilt nach [B1] die Annäherung:

$$N_j \approx c_j K_j \frac{1 - \exp(-(\mu/\rho)\rho t)}{(\mu/\rho)\rho} N_0 \quad \text{wobei} \quad (2.1)$$

- $N_j$  = Nettointensität der Spektrallinie des Elementes j
- $c_j$  = Massenanteil oder Konzentration des Analyten j
- $K_j$  = Proportionalitätsfaktor für die Spektrallinie des Analyten
- $(\mu/\rho)$  = Massenabsorptionskoeffizient der ganzen Probe in Gleichung (2.4) definiert
- $\rho$  = Dichte der Probe
- $t$  = Dicke der Probe
- $N_0$  = Intensität der monochromatischen Anregungsstrahlung

ist. Für unendlich dünne Proben ist die Linienintensität direkt proportional zur Konzentration des Elementes und zur Dicke der Probe

$$N_j \approx c_j K_j t N_0 \quad (2.2)$$

### 2.1.1 Abschätzung der kritischen Dicke

Eine Probe ist als ‚unendlich‘ dünn anzusehen, wenn auftretende Matrixeffekte vernachlässigbar werden. Dies ist der Fall, wenn in Gleichung (2.1) der Exponent  $(\overline{\mu/\rho})\rho t$  einen kleinen Wert erreicht. Die Grenze ist willkürlich und wird in der Literatur von manchen Autoren mit 5 %, von anderen mit 10 % angegeben. Hier wurde n 10% gewählt.

$$t \leq \frac{0,1}{(\overline{\mu/\rho})\rho} \quad . \quad (2.3)$$

Der Massenschwächungskoeffizient der gesamten Probe ist aus den einzelnen Massenschwächungskoeffizienten der jeweiligen Matrixelemente wie folgt zusammengesetzt:

$$\overline{\mu/\rho} = \sum_i c_i \left[ (\mu/\rho)_{i,\lambda_0} \cdot \csc \Phi + (\mu/\rho)_{i,\lambda_j} \cdot \csc \Psi \right] \quad . \quad (2.4)$$

$c_i$	=	Massenanteil des Elementes i
$(\mu/\rho)_i$	=	Massenschwächungskoeffizient des Elementes i
$\Phi$	=	Winkel des einfallenden Strahls
$\Psi$	=	Abnahmewinkel der Fluoreszenzstrahlung
$\lambda_0$	=	Wellenlänge der Anregungsstrahlung
$\lambda_i$	=	Wellenlänge der Spektrallinie des Analyten

Das zugrunde liegende Modell ist eine Vereinfachung des Vorganges der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz und setzt voraus:

- Monochromatische Anregung
- Anregung nur in Vorwärtsrichtung (vgl. Abb. 2.1)
- eine gewisse Rauigkeit der Probe, so dass sie nicht am TXRF Prozess selbst beteiligt ist

Zu den genannten Randbedingungen kommen für diese spezielle Berechnung noch hinzu:

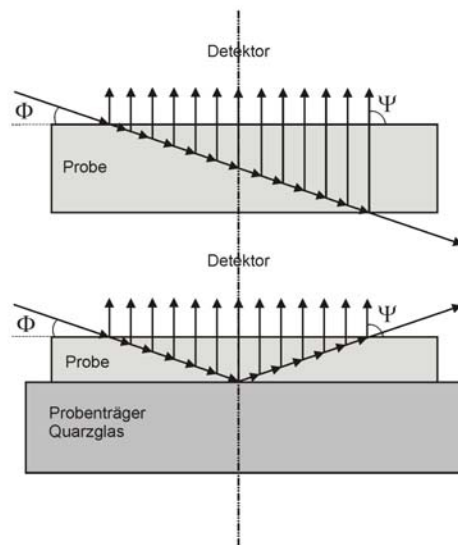
- Betrieb einer Molybdän-Röntgenröhre bei 60 kV Spannung. Hauptanteile der Anregungsstrahlung sind die Mo K $\alpha$ - und Mo K $\beta$ -Linien, ferner noch Mo L-Linien und die Bremsstrahlung.
- Der TXRF Aufbau erfüllt nur teilweise die zweite Bedingung (Abb. 2.1 oben), und zwar nur bis zur Probenmitte. Danach wird der einfallende Röntgenstrahl total reflektiert, so dass er eine ähnliche Strecke durch die Probe wieder durchläuft (Abb. 2.1 unten). Diese Eigenart kann im Modell berücksichtigt werden, indem man die durchlaufene Porbrndicke noch durch 2 teilt:

$$t \leq \frac{0,05}{(\mu/\rho)\rho} \quad (2.5)$$

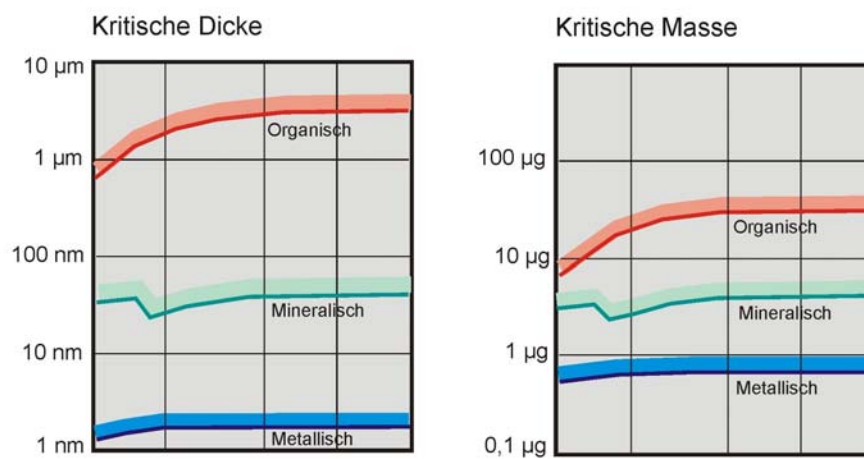
Dies gilt nur, wenn der anregende Strahl unter einem sehr kleinen Einfallswinkel den entscheidenden Einfluss auf die Massenschwächungs-koeffizienten ausübt und nicht die Fluoreszenzstrahlung, die hier unter einem Winkel von 90° abgenommen wird. Das Modell verliert bei ‚weicher‘ Röntgenstrahlung und leichter Matrix seine Gültigkeit, sonst ist Gleichung (2.5) als robust und sicher anzusehen.

#### Parameterauswahl zur Berechnung

Einfallswinkel	$\Phi \approx 4'$ (0,067°)
Abnahmewinkel	$\Psi = 90^\circ$
Anregungslinie	Mo K $\alpha$ (E = 17,44 keV bzw. $\lambda = 0,0711$ nm)
Analysenlinie	K K $\alpha$ (E = 3,3 keV bzw. $\lambda = 0,374$ nm)
Matrix 1:	organisches Material, bestehend aus H, C, N, O
Matrix 2:	mineralisches Material, bestehend aus O, Mg, Al, Si, Ca
Matrix 3:	metallisches Material, bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.



**Abb. 2.1** Modell zur Berechnung des Anregungsstrahls und der Röntgen-Fluoreszenzstrahlen unter Totalreflexion der Primärstrahlung.



**Abb. 2.2** Verlauf der kritischen Dicke (links) und der kritischen Masse (rechts) für 'unendlich' dünne Proben berechnet für Mo-K $\alpha$  Anregung. Für die ermittelten Werte wurden die Ausgangswerte aus Tabelle 2.2 verwendet.

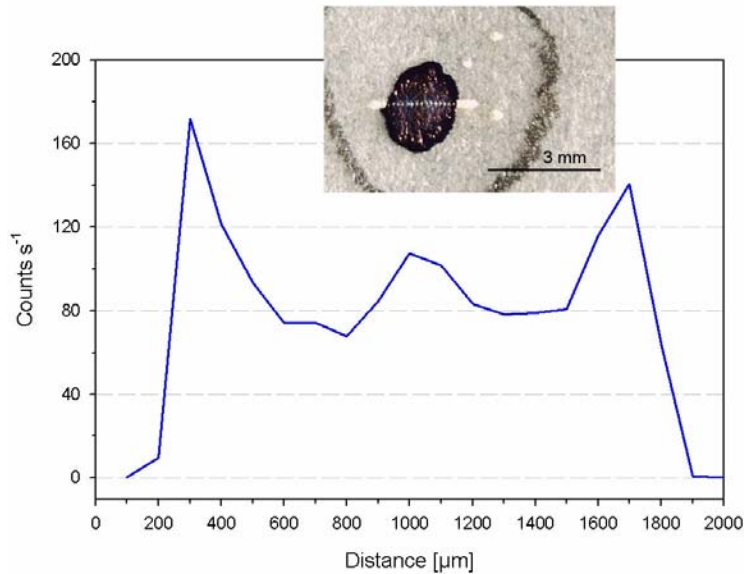
**Tabelle 2.2** Berechnungsgrundlagen zur kritischen Dicke und kritischen Masse unterhalb derer Matrix-Effekte zu vernachlässigen sind.

Matrix	Organisch Gewebe	Mineralisch Pulver	Metallisch Abrieb	
Elemente	${}^1\text{H} \dots {}^8\text{O}$	${}^8\text{O} \dots {}^{22}\text{Ca}$	${}^{24}\text{Cr} \dots {}^{30}\text{Zn}$	
$(\mu/\rho)_{\lambda 0}$	0,2 .... 1,3	1,3 .... 16	27 .... 50	$\text{cm}^2\text{g}^{-1}$
Mittelwert	0,8	6	35	
$(\mu/\rho)_{\lambda j}$	1 .... 170	170 .... 800	440 .... 840	$\text{cm}^2\text{g}^{-1}$
Mittelwert	80	400	600	
$\overline{(\mu/\rho)}$	770	5600	31000	$\text{cm}^2\text{g}^{-1}$
$\rho$	0,2	2	8	$\text{g cm}^{-3}$
t	4 $\mu\text{m}$	50 nm	2 nm	$\mu\text{m}, \text{nm}$
m	40	5	1	$\mu\text{g}$

Die so abgeleiteten Kriterien sind als obere Grenze für eine gleichmäßige Verteilung der Probe über die zu analysierende Fläche anzusehen. Treten jedoch Agglomerate oder Konglomerate des Probengutes auf, oder liegen nur einzelne dickere Probeninseln vor, so sind die Anfangsbedingungen für die Berechnung nicht mehr erfüllt und Matrixeffekte verfälschen das Ergebnis. Das hat zur Folge, dass ein wesentlicher Vorteil der Methode, die der einfachen Quantifizierung mittels inneren Standards, ihre Gültigkeit verliert.

Hellin et al. [27] konnten zeigen, dass beim Eindampfen von Flüssigkeiten ein ‚Kraterrand‘ mit einem Großteil der Residuen einen kompakten Wulst hinterlassen. Dieses Verhalten beim Eindampfen von Flüssigkeiten konnte von von Bohlen et al. [28] durch PIXE Analysen an eingedampften Eisen-Gallus Tintentröpfchen bestätigt werden. PIXE steht für **P**roton (**P**article) **I**nduced **X**-ray **E**mission (spectroscopy) eine Methode der Atomspektroskopie, die sich durch den geringen spektralen Untergrund im Bereich der leichten Elemente auszeichnet und die den ablenkbaren Strahl der sogar in Luft als Mikrostrahl einige cm weit reicht zur Anregung zur Röntgenemission nutzt.

Linienprofile des Eisens über die eingedampften Tröpfchen weisen erhöhte Signale an den Rändern und in der Mitte der Proben auf, unabhängig von der Unterlage (Papier, Leinwand, Pergament) auf der sie erzeugt wurden (Abb. 2.3).



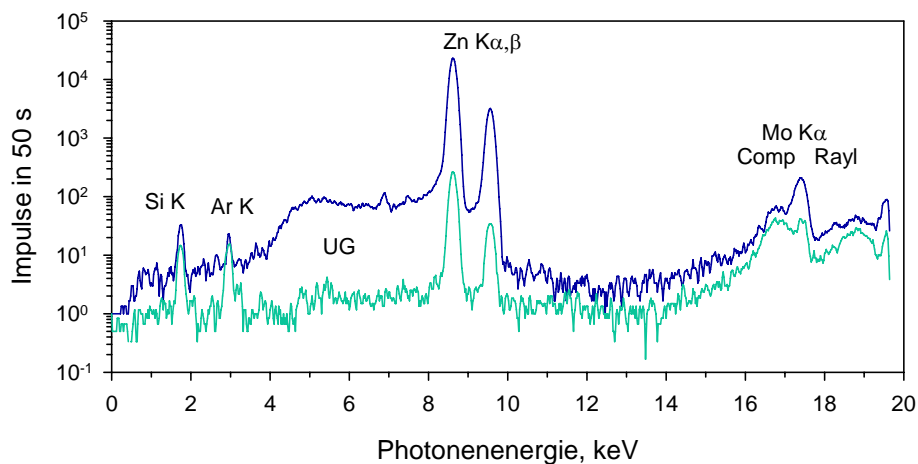
**Abb. 2.3** Residuum eines eingedampften Eisen-Gallus Tintentropfens. Das Eisensignal wurde in Abhängigkeit des Ortes mittels PIXE aufgezeichnet. Ränder und Mitte weisen erhöhte Werte auf, die zu Matrixeffekten führen können [28].

Hellin berechnet den Einfluss über die auftretenden Matrixeffekte und zeigt, dass durch die ringförmige Ausbildung der Residuen beim Eindampfen von Flüssigkeiten keine homogene Probe zugrunde gelegt werden darf. Die Massenschwächungskoeffizienten (Gleichung 2.4), die einen Teil der Matrixeffekte durch Absorption der Fluoreszenzstrahlung beim Durchgang durch die Probe beschreiben, wirken sich bei der veränderten Probengeometrie aus. Der Effekt lässt sich auch experimentell nachweisen, wobei eine gute Übereinstimmung mit der Theorie zu beobachten ist. So ist durch eine unzureichende Probenvorbereitung das Kriterium (Formel 2.5) für unendlich dünne Proben im strengen Sinne nicht mehr gültig, es sei denn, man nimmt einen etwas größeren Fehler (10% und mehr) in Kauf.

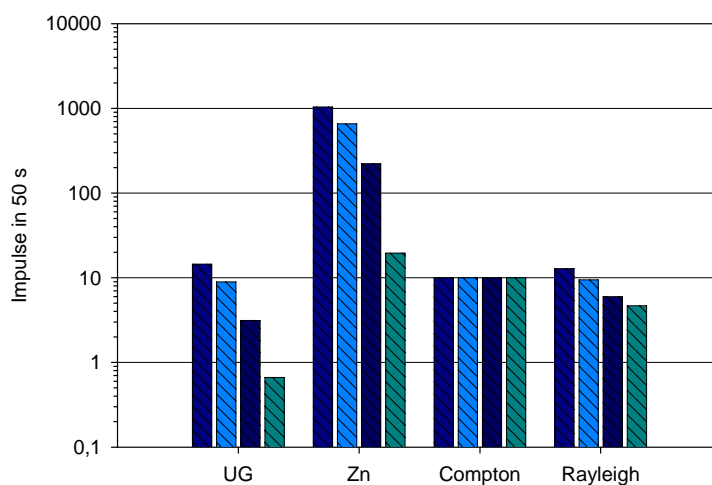
Hellin's Schlussfolgerungen schlagen einerseits eine verbesserte und sorgfältigere Probenvorbereitung vor und andererseits die Berücksichtigung der auftretenden Matrixeffekte, um den dynamischen Bereich der TXRF um eine bis zwei Größenordnungen zu erweitern. Beides würde sich auch positiv auf die Richtigkeit der Analysen auswirken.

Deutliche Hinweise zur Überschreitung der maximal erlaubten Belegung kann man direkt den TXRF-Spektren entnehmen (vgl. Abb. 2.4):

- i) Sehr hohe Zählraten. Der lineare Arbeitsbereich des Detektors wird überschritten.
- ii) Überproportionaler Anstieg des spektralen Untergrundes
- iii) Verschiebung der Verhältnisse von Compton- und Rayleigh gestreuten Primärstrahlung



**Abb. 2.4** Überlagerte TXRF Spektren: in blau das von einem mit Probenmassen überfrachteten Träger, in grün ein normal belegter Probenträger. Unterschiede sind im Text beschrieben



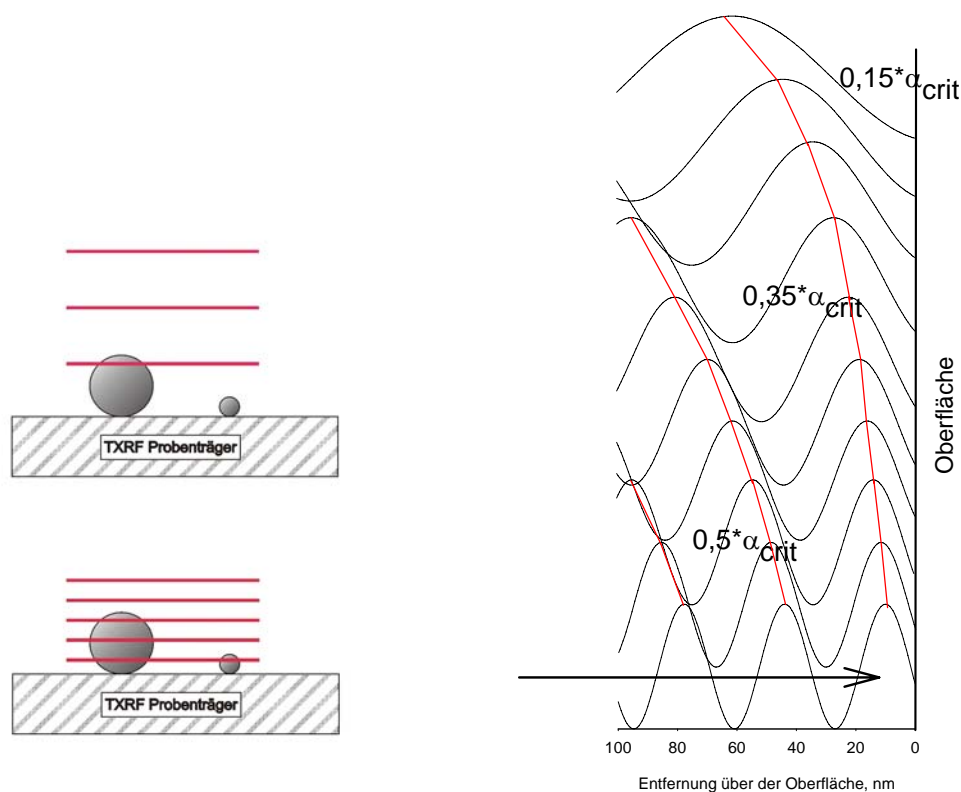
**Abb. 2.5** Verhältnisse der Linien aus den Spektren der Abb. 2.4 und zwei weiteren hier nicht aufgeführten. Der Compton-Peak von Mo-K $\alpha$  wurde für alle Spektren gleichgesetzt



Eine genaue Interpretation der Signale in Abhängigkeit von der Probenmatrix ist unbedingt erforderlich. Die Abweichungen von den regulären TXRF-Spektren sind unverkennbar. Solche Proben lassen sich bei reduziertem Strom aus Sicht des Detektors messen, jedoch werden die Matrixeffekte dadurch weder reduziert noch aufgehoben. Auftretende Matrixeffekte lassen sich nur durch eine erneute Probenpräparation mit einer ‚dünnere‘ Probe beheben.

## 2.2 Kleine Partikel

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf eine obere Grenze für die zu analysierende Probenmengen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für die Massenbelegung oder für die Dicke der Probe. Diese Grenze sollte nicht überschritten werden, wenn Matrixeffekte vernachlässigbar klein sein sollen. Eine bisher kaum beachtete weitere Einschränkung soll hier diskutiert werden. Sie betrifft sehr kleine Partikel, die mit TXRF und XSW untersucht werden sollen. Ab einer gewissen Größe werden Partikel durch das Feld von stehenden Wellen nicht mehr optimal zur Fluoreszenz angeregt. Bei der TXRF mit feststehender Geometrie ist eine Minimalgröße für partikelförmige Stoffe abhängig vom Einfallswinkel, von der Wellenlänge der Primärstrahlung und dem Brechungsindex des Reflektors, der als Probenhalter dient, für ihre empfindliche Erfassung notwendig. Mit anderen Worten, durch die Abstände der Maxima und Minima im nicht durchstimmbaren Feld stehender Wellen sind Partikel unterschiedlicher Größe nicht den gleichen Anregungsbedingungen ausgesetzt. Das ergibt sich aus der Tatsache, dass unterhalb des Winkels der Totalreflexion ( $\alpha < \alpha_{\text{krit}}$ ) kein Maximum direkt auf der reflektierenden Oberfläche vorliegt. Verändert man bei streifendem Einfall der Primärstrahlung kontinuierlich den Einfallswinkel von sehr kleinen Winkeln (z.B.  $0,05 \cdot \alpha_{\text{krit}}$ ) bis über den Winkel der Totalreflexion, so „verdichtet“ sich das Feld von stehenden Wellen. Gleichzeitig wandert das erste Interferenzmaximum in Richtung Oberfläche und erreicht diese beim Einfall der Primärstrahlung mit dem kritischen Winkel. Um dieses zu erläutern, werden schematische Darstellungen in Abb. 2.6 gezeigt.



**Abb. 2.6** Modelldarstellung der ‚Verdichtung‘ der Interferenzstreifen bei ansteigendem Einfallswinkel und die Auswirkung auf Partikel unterschiedlicher Größe.

Sind die zu untersuchenden Partikel groß genug, werden sie von einer Vielzahl von Minima und Maxima durchdrungen. Die quadrierten Werte des Interferenzfeldes liefern die Energieverteilung im Raume. Durch Mittelung vieler Minima und Maxima, die die Probe durchdringen, erhält man eine doppelte Anregung der Probe zur Röntgenfluoreszenz. Hingegen werden sehr feine Partikel nur unzulänglich vom Feld stehender Wellen durchdrungen, sodass die Anregung zur Röntgenfluoreszenz, im Gegensatz zu größeren partikelförmigen Proben, nicht den doppelten Wert erreicht. Erste Hinweise zu diesem Phänomen findet man in Berechnungen bei Schwenke und Klockenkämper [18, B3] angedeutet, ein experimenteller Nachweis fehlt. Die Gültigkeit des Modells der stehenden Wellen zur Anregung bei der TXRF wird aus der Tatsache gefolgert, dass die TXRF an rauen, nicht zu dicken Proben auf einem glatten Probenträger richtige Analysen liefert, mit relativen Abweichung für Wiederholmessungen von 5 – 10 % (konzentrations- und elementabhängig).

Zur Berechnung des stehenden Wellenfeldes oberhalb einer Fläche, an der Totalreflexion von Röntgenstrahlen stattfindet und auf der sich partikelförmige Stoffe befinden, gelten nach [16, 18, B3] die nun folgenden Ausführungen.

### 2.3. Partikel auf Oberflächen

Zur Beschreibung der Strahlung im Wellenfeld wird die elektrische Feldstärke an jedem Ort im Raum quadriert. Als Sonderfall der allgemeinen Form, die z. B. Bedzyk angibt [29], gilt für das Wellenfeld oberhalb eines flachen Reflektors mit einer Reflektivität  $R < 100\%$

$$I_{\text{int}}(\alpha, z) = I_0 [1 + R(\alpha) + 2\sqrt{R(\alpha)} \cos(2\pi z / a - \phi(\alpha))] \quad , \quad (2.6)$$

wobei  $I_0$  die Intensität der Anregungsstrahlung ist (hier als konstant im Raum und über die Zeit angenommen). Das Argument im Cosinus beschreibt den Phasensprung unterhalb des Winkels der Totalreflexion mit  $a = \lambda / (2 \sin \alpha)$  und beinhaltet zwei Terme, i) die Länge in Ausbreitungsrichtung und ii) den Phasensprung  $\phi$ . Dieser tritt nur in der Umgebung der Totalreflexion auf und wird wie folgt berechnet

$$\phi(\alpha) = \arccos[2(\alpha / \alpha_{\text{krit}})^2 - 1] \quad . \quad (2.7)$$

Er fällt von  $\pi$  auf null ab, wenn der Einfallswinkel von 0 bis  $\alpha_{\text{krit}}$  ansteigt. Für Winkel  $\alpha > \alpha_{\text{krit}}$  ist stets  $\phi = 0$ . Die Intensität  $I_{\text{int}}$  (Gleichung 2.6) ist unabhängig von  $x$  und  $y$  (die Fläche des Reflektors), hängt jedoch vom Einfallswinkel  $\alpha$  und auch von der Höhe  $z$  (senkrecht zur totalreflektierenden Fläche) ab.

Noden und Antinoden können durch Gleichung (2.8) jeweils für maximale oder minimale Intensität beschrieben werden:

$$I_{\text{min,max}} = I_0 [1 + R(\alpha) \mp 2\sqrt{R(\alpha)}] \quad . \quad (2.8)$$

Unterhalb der totalreflektierenden Oberfläche fällt die Intensität exponentiell mit der Tiefe  $z$  ab (evaneszente Welle), wie in Gleichung (2.9) beschrieben wird.

$$I_{\text{int}}(\alpha, z) = I_0 [1 + R(\alpha) + 2\sqrt{R(\alpha)} \cos \phi] \exp(-z / z_n) \quad . \quad (2.9)$$

Dabei ist  $z_n$  die Eindringtiefe nach Gleichung (2.10)

$$z_n = \frac{\lambda}{4\pi\alpha_2''} \quad , \quad (2.10)$$

wobei  $\alpha_2''$  der Imaginärteil ist der sich aus dem komplexen Brechungsindex laut

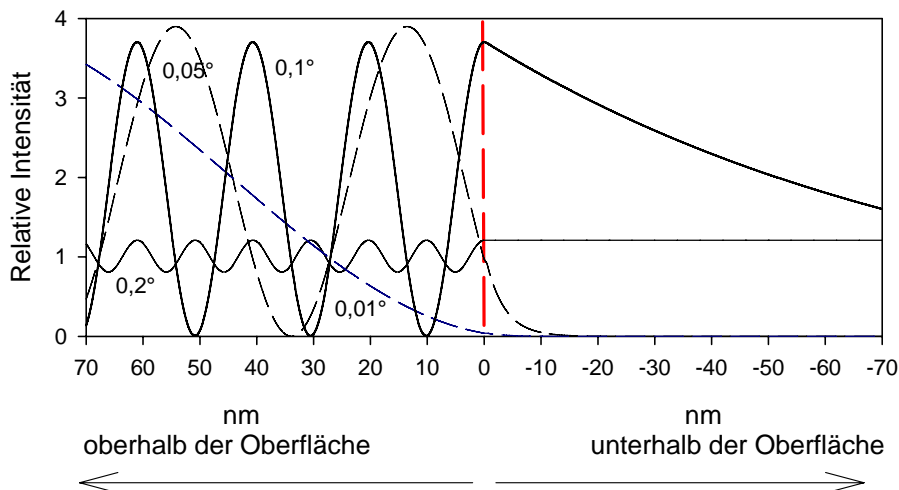
$$\alpha_2 \approx \sqrt{(\alpha_1^2 - 2\delta - 2i\beta)} \quad (2.11)$$

ergibt. Annäherungen für  $z_n$  in Abhängigkeit des Einfallswinkels lauten

$$\begin{aligned} \alpha_1 \ll \alpha_{krit} : \quad z_n &= \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{(2\delta)}} \\ \alpha_1 = \alpha_{krit} : \quad z_n &= \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{(\beta)}} \\ \alpha_1 \gg \alpha_{krit} : \quad z_n &= \frac{\lambda\alpha_1}{4\pi\beta} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Gleichung (2.6) und Gleichung (2.9) stimmen am kritischen Winkel der Totalreflexion, also für  $z=0$ , überein.

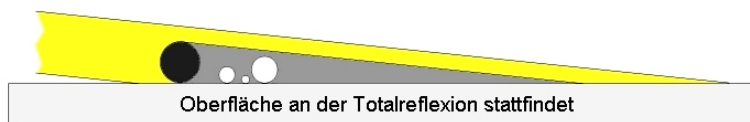
Die Intensitätsverhältnisse über der Reflektoroberfläche, an ihr und unter ihr sind in Abbildung 2.7 wiedergegeben. Einflüsse der Reflektivität der Oberfläche, die sich auf die maximale Intensitätsausbeute bei Winkeln unterhalb des Winkels der Totalreflexion niederschlagen, und das winkelabhängige Eindringen der Strahlung in das Substrat, die evaneszenten Wellen, sind deutlich erkennbar.



**Abb. 2.7** Intensitätsverläufe für verschiedene Winkel  $\alpha$  um den kritischen Winkel herum, gerechnet für Mo  $K\alpha$  Strahlung und für einen Si-Reflektor als Substrat.

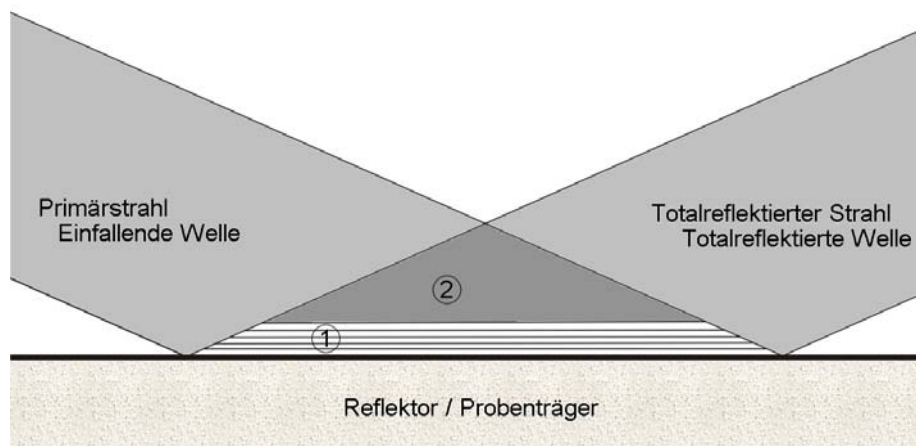
In dieser Arbeit werden Intensitäts-Winkel Profile die durch das Feld stehender Wellen an Partikeln auf einem Reflektor erzeugt werden berechnet und mit Messungen verglichen. Die Messungen erfolgten am Synchrotron. Die Intensitätsverteilung des zur Verfügung stehenden monochromatischen Synchrotronstrahls hat kaum Einfluss auch die Ausleuchtung der Probe. Es handelt sich hierbei um den mittig gelegten Ausschnitt eines Strahles mit einem Gauss-Profil. Die Polarisation der Synchrotronstrahlung wirkt sich jedoch aus. Leider kann die günstigere Anordnung, in der die Streuung, die durch die klassische Dipol-Abstrahlung verursacht wird und nicht in den Detektor gelangt, sondern nur die isotrope Linienstrahlung detektiert würde, aus technischen Gründen nicht genutzt werden. So verschenkt man etwa eine Größenordnung im absoluten Nachweisvermögen, die durch Reduktion des spektralen Untergrundes mittels der Polarisation der Anregungsstrahlung möglich wäre.

Der Einfluss des sehr kleinen Beleuchtungswinkel des Strahles, der die Probe streift, muss bei den Berechnungen berücksichtigt werden. Durch den sog. ‚footprint‘ wird eine variable Größe mitberücksichtigt, die eine Verminderung der Leuchtdichte des Anregungsstrahls in Abhängigkeit des Anregungswinkel darstellt. Sie wird mit dem  $\sin(\alpha)$  in die Auswertung der XSW Signale mit einbezogen. Der Einfluss ist bei kleineren Winkeln sehr stark und nimmt zu größeren Winkeln hin schnell ab. Weitere Einflüsse auf die Messungen sind von der (wenn auch nur geringen) Strahldivergenz, von der Restrauigkeit der reflektierenden Oberfläche und von der Bandbreite der Anregungsstrahlung zu erwarten. Darüber hinaus muss mit einer gewissen Abschattung durch benachbarte Partikel gerechnet werden (Abb. 2.8) und auch durch nicht in Einzelpartikel zu trennende Agglomerate und Konglomerate, die größere Partikel vortäuschen.



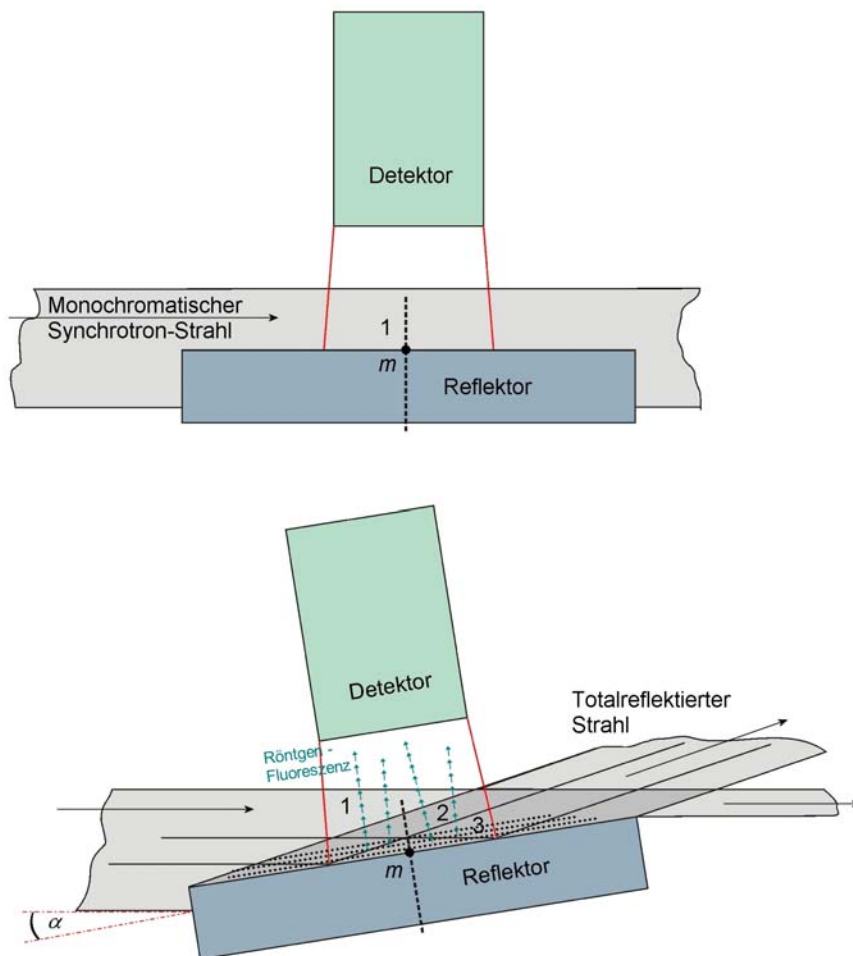
**Abb. 2.8** Abschattungseffekte, die durch streifende Beleuchtung der Probe hervorgerufen werden. Sie führen zu Minderbefunden, da viele kleine Partikel nicht optimal zur Fluoreszenz angeregt werden (oben). Große Partikel können durch agglomerierte oder konglomerierte kleine Partikel vorgetäuscht werden.

Unter Verwendung von quasi-monochromatischer Synchrotronstrahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 7,11 \cdot 10^{-11}$  m und einem  $\Delta\lambda = 1 \cdot 10^{-4}$  beträgt die Kohärenzlänge der Strahlung ca. 700 nm. So findet man ein Feld von stehenden Wellen nur in unmittelbarer Nähe des Reflektors. Partikel mit einem Durchmesser von 350 nm und kleiner werden in diesem Feld komplett zur Röntgenfluoreszenz angeregt. Dagegen werden größere Partikel nur bis zu dieser Höhe im Interferenzfeld angeregt und darüber hinaus einfach durch zwei Strahlen, die nicht miteinander interferieren, in einem homogenen unmodulierten Feld durchdrungen und angeregt. Bei Verwendung einer herkömmlichen Röntgenröhre ist die Kohärenzlänge deutlich kleiner, so bildet sich ein Feld von stehenden Wellen mit einer Höhe von nur ca. 20 nm aus. Damit können nur feinste Partikel im dynamischen Feld von stehenden Wellen mittels XSW unterschieden werden. Alle größeren Partikel werden im oberen Bereich, dort wo einfallender und reflektierter Strahl sich ohne zu interferieren kreuzen, durch ein homogen ausgeleuchtetes Feld mit doppelter Anregung an jedem Ort zur Fluoreszenz angeregt (Abb. 2.9). In den anderen Bereichen (hellgrau) herrscht einfache Anregung, die auch große Proben beleuchten kann.

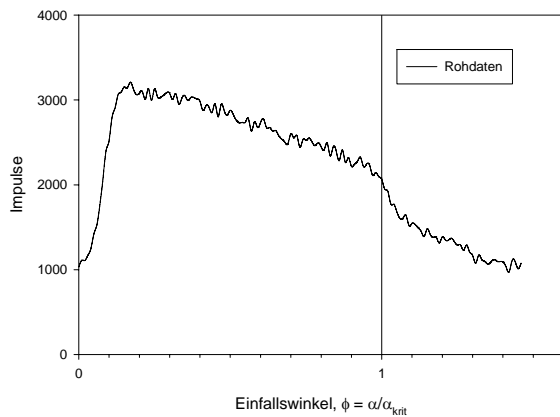


**Abb. 2.9** Unvollständig ausgebildetes Feld von stehenden Wellen durch streifenden Einfall der Primärstrahlung bei nicht ausreichender Kohärenz. (1) gibt den oberflächennahen Bereich mit einem Feld von stehenden Wellen wieder, (2) zeigt den reflektorferneren Bereich ohne Modulation der Intensität der überlagerten Röntgenstrahlung.

Reale Bedingungen am Synchrotron liefern folgendes Bild: Der Strahl verharrt in seiner Position. Die Probe mit Halterung und Fluoreszenzdetektor wird als feste Einheit bewegt. Dazu wird mit Hilfe des Goniometers der Strahl in Bezug auf die Probe so einjustiert, dass die Drehachse  $m$  genau in der Mitte des Primärstrahls und auf der Oberfläche des Reflektors liegt. Die Drehachse selbst ist senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der SR-Strahlung angelegt. Die schematische Anordnung ist in Abb.2.10. dargestellt.



**Abb. 2.10.** Schematisch überzeichnete Darstellung der Anfangsposition (oben) und einer mittleren Winkelanstellung (unten) für XSW-Messungen. Proben, die auf dem Reflektor positioniert werden, können durch den ungestörten Strahl (1), durch Überlagerung des anregenden und des totalreflektierten Strahls (2) oder durch das Feld stehender Wellen (3) zur Röntgen-Fluoreszenz angeregt werden.

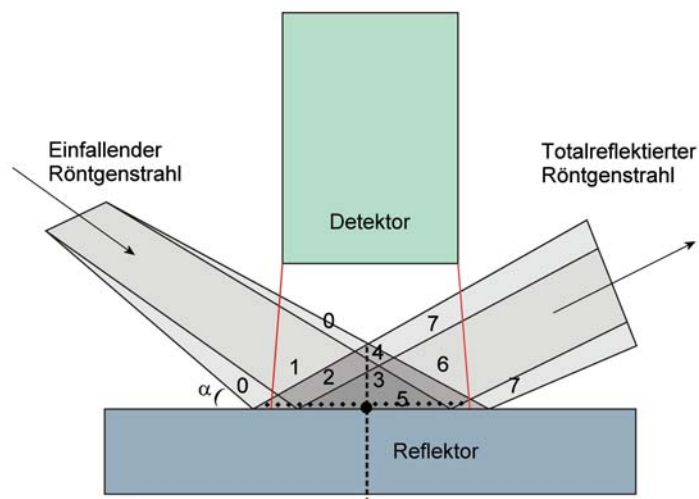


**Abb. 2.11** XSW-Signal von Gold-Nanopartikeln auf einem Silicium-Wafer gemessen an der BL9 (SAW2) DELTA, Zentrum für Synchrotronstrahlung Dortmund.

In Abbildung 2.10 ist die einjustierte Ausgangsstellung (oben) mit einem nicht divergenten Anregungsstrahl (Synchrotron-Strahlung) parallel zum Reflektor gezeichnet. In regelmäßigen Zeitabständen wird der Reflektor um die Drehachse  $m$  um einen kleinen Winkel  $\alpha$  gedreht. Aus Sicht des Detektors (rote Begrenzung in Abb. 2.10 unten) dreht sich der Anregungsstrahl um  $m$  und dabei entstehen, wenn die Anregung unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion variiert wird, drei unterschiedliche Bereiche. Bereich (1) ist ein Volumen oberhalb des Reflektors in dem der Anregungsstrahl ungestört ist. Bereich (2) teilen sich das Volumen der restliche Anregungsstrahl mit einem Anteil des totalreflektierten Strahls ohne miteinander zu interferieren. Da die Kohärenzlänge der Strahlung nicht groß genug ist, herrscht dort eine homogene Strahldichte mit doppelter Intensität in Bezug auf die Anregungsstrahlung. Bereich (3) befindet sich dicht über der Oberfläche des Reflektors und füllt ein kleines Volumen mit einem Interferenzfeld von stehenden Wellen aus. Alle drei Bereiche zusammen dienen als ‚Anregungsstrahlung‘ zur Röntgenfluoreszenz für kleine Probenmengen, die sich auf dem Reflektor befinden. Variiert man den Winkel und zeichnet dabei das Fluoreszenzsignal für eine Spektrallinie auf, so erhält man ein XSW-Signal vom Probegut, das sich auf dem Reflektor befindet. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 2.11 wiedergegeben. Welche der drei Bereiche maßgeblich an der Anregung beteiligt ist, ist vom Winkel, vom Reflektormaterial und von der Probenbeschaffenheit abhängig. Versuche aus den energiedispersiven Fluoreszenzdaten den Anteil der Anregung durch die jeweiligen Bereiche aus den Aufzeichnungen zu rekonstruieren, scheinen aussichtslos, wenn das Probegut, aus dem die Fluoreszenzstrahlung herrührt, nicht gerade aus monodispersen Nanopartikeln besteht.



Ein noch komplexeres Bild erhält man für die Anregung mittels Röntgenstrahlen einer herkömmlichen Röntgenröhre. Einerseits ist mit einer geringeren Kohärenzlänge der Wellenzüge zu rechnen, andererseits muss mit einer deutlichen Divergenz der Strahlung gerechnet werden. Letztere ist, im Gegensatz zur Divergenz der Synchrotron-Strahlung, nicht mehr zu vernachlässigen. Ein vereinfachtes Anregungsvolumen ist in Abb. 2.12 auf zwei Dimensionen projiziert. Deutlich ist zu erkennen, dass der Strahlverbreiterung Sorge getragen wurde. Der Beitrag dieser Randstrahlen zum Anregungsvolumen ist nicht besonders groß, jedoch ‚verschmiert‘ dadurch das XSW-Signal.



**Abb. 2.12** Vereinfachte schematische Darstellung der Anregung unter streifendem Einfall der Primärstrahlung aus einer Röntgenröhre. Es können verschiedene Bereiche mit speziellen Eigenschaften erkannt werden. 0 Randstrahlenbereich mit verminderter Leuchtdichte; 1 Hauptstrahl; 2, 3, und 4 Überlappungsbereiche von einfallenden und totalreflektierten Strahlen ohne Interferenzerscheinung; 5 Interferenzfeld im Bereich von stehenden Wellen; 6 und 7 totalreflektierte Strahlen. Alle Bereiche können einen Beitrag zur Anregung zur Röntgenfluoreszenz leisten.

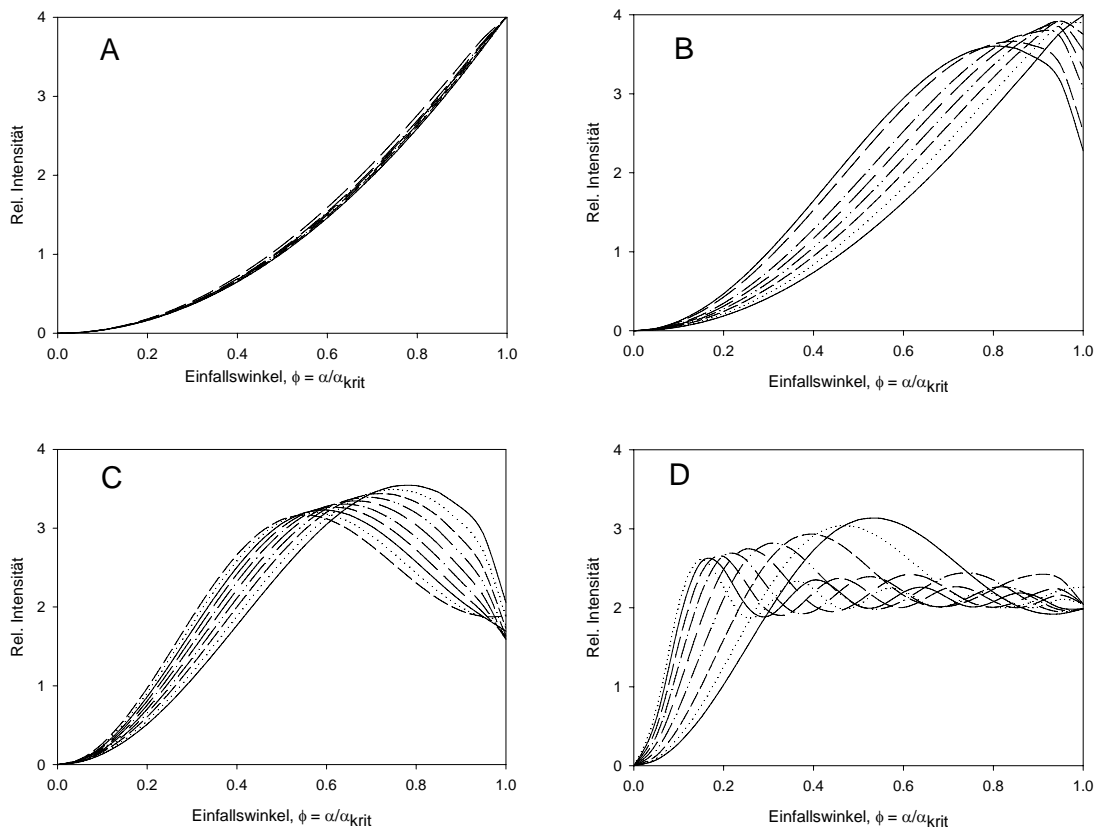
Der Fluoreszenzprozess an sehr feinen Partikeln im stehenden Wellenfeld wird auf den nachfolgenden Seiten diskutiert.

## 2.4. Kohärente Anregungsstrahlung

Integriert man Gleichung (2.6) über den Winkel von  $0^\circ$  bis zum kritischen Winkel der Totalreflexion  $\alpha_{\text{krit}}$  unter der Voraussetzung, dass die verwendete Strahlung eine ausreichende Kohärenz besitzt, um das Interferenzfeld aufzuspannen, erhält man ein typisches (berechnetes) XSW Signal für Partikel unterschiedlicher Größe bei konstanter Massenbelegung.

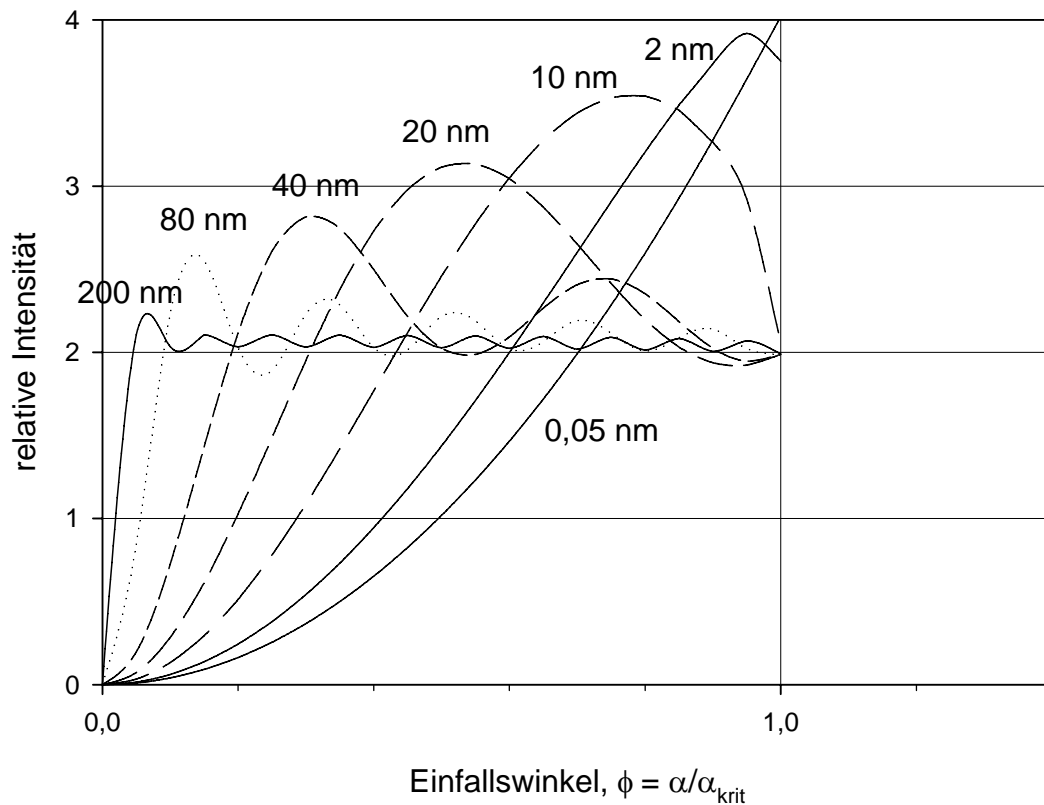
$$W(z) = \int_0^{\alpha_{\text{krit}}} I_{\text{int}}(\alpha, z) d\alpha \quad . \quad (2.13)$$

Einzige Randbedingung für diese Partikel ist, dass sie sich auf einem Probenträger befinden, an dem Totalreflexion von Röntgenstrahlen stattfindet. Die winkelabhängigen Verteilungen der Intensitäten des Fluoreszenzsignals für einen Primärstrahl mit einer Energie von 17,44 keV ( $\lambda = 0,071$  nm) und einem Silicium-Wafer als Reflektor berechnete Werte sind in Abbildung 2.13. wiedergegeben.



**Abb. 2.13** Intensitätsverlauf für Partikel verschiedener Größen bei streifendem Einfall (unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion) der Primärstrahlung. (Partikelgrößen A: 0,1 bis 1 nm; B: 1 bis 10 nm; C: 10 bis 20 nm und D: 30 bis 100 nm).

Der Verlauf der Signale für die Partikelgruppen der sehr feinen A (0,1 ...1 nm), der feinen B (1 – 10 nm), der mittleren Größen C (10 – 20 nm) und der groben D (30 – 100 nm) unterscheiden sich sehr deutlich voneinander. Eine zusammenfassende Auswahl für verschiedene Größen ist in Abb. 2.14 wiedergegeben.



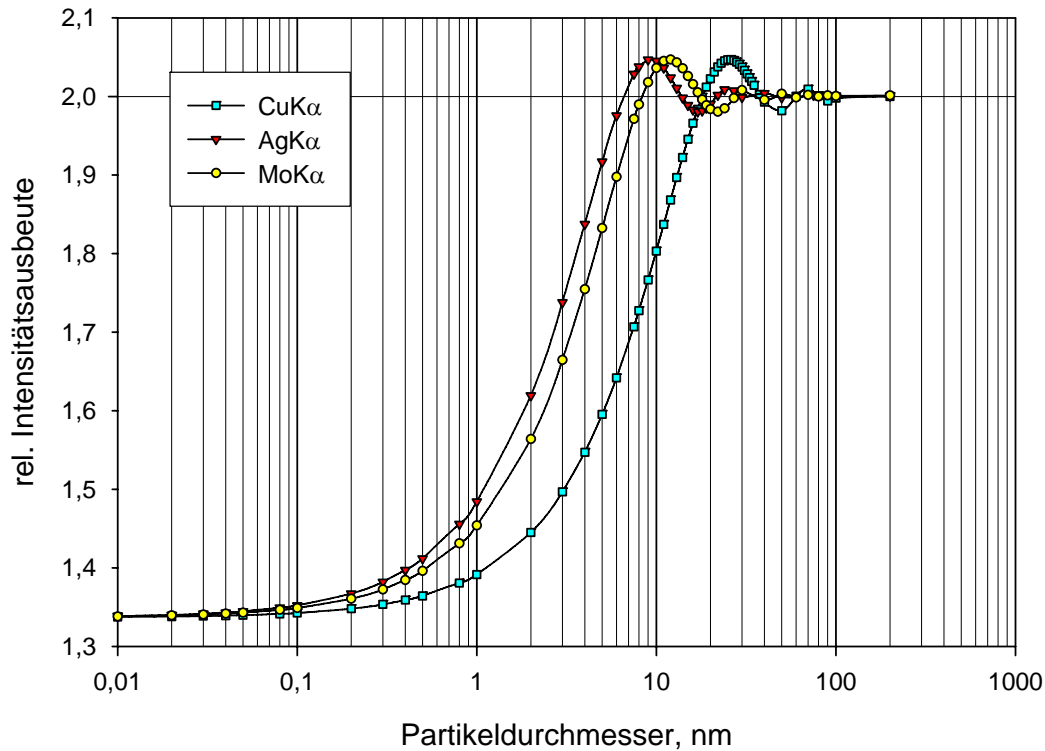
**Abb. 2.14** Zu erwartende XSW Signale für eine Partikelauswahl mit 0,05 nm, 2 nm, 10 nm, 20 nm, 40 nm, 80 nm und 200 nm Durchmesser.

Die Intensität des Fluoreszenzsignals für die Anregung unter streifendem Einfall liegt, wenn unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion gearbeitet wird, bei dem doppelten Wert der regulären Ausbeute für einen Winkel, der größer ist als der kritische Winkel der Totalreflexion für Röntgenstrahlen (Abb. 1.3).

Bei einer rauen Probe, etwa einem gleichmäßig verteilten Residuum, kann das Fluoreszenzsignal als Summe der Signale aller Partikelgrößen aufgefasst werden:

$$fI(W) = \frac{1}{m} \sum_j^m W(z_j) \quad . \quad (2.14)$$

Bei einer Probe die aus verteilten monodispersen Partikeln besteht, sollte dieser Wert der Fläche unterhalb jeder Kurve in Abb. 2.14 entsprechen und bei Normierung auf das Signal der herkömmlichen Fluoreszenz bei Anregung mit  $\phi > 1$  (mit  $\phi = \alpha/\alpha_{\text{krit}}$ ), 2 ergeben. Dieser Wert wird für feine Partikel nicht mehr erreicht, wie in Abb. 2.15 deutlich zu erkennen ist. Die dort dargestellten Kurven wurden für ein festes System durchgerechnet, lediglich die Energie der Primärstrahlung wurde variiert (Ag  $K\alpha$ , 22,1 keV; Mo  $K\alpha$ , 17,44 keV; Cu  $K\alpha$ , 8,04 keV). Jeder Punkt entspricht dem Wert einer Kurve aus Abb. 2.14. Der Verlauf der Kurven ist ähnlich, die vollständige Ausleuchtung in Abhängigkeit der Anregungsenergie, erreicht man für Partikel der Durchmesser 7 nm, 9 nm bzw. 18 nm. Alle, die feiner sind als diese, werden (in Abhängigkeit von der Anregungsenergie) nicht mehr optimal zur Röntgenfluoreszenz angeregt. In ähnlicher Weise wirkt sich der kritische Winkel der Totalreflexion des Reflektors für Röntgenstrahlen auf die Nachweisempfindlichkeit von feinen Partikeln aus. Erhöht man den kritischen Winkel durch die Wahl des Reflektormaterials von z.B. 6 auf 16 Bogenminuten ( $\alpha_{\text{krit}}$  Si und Au), so werden Partikel ab einem Durchmesser von 9 nm im ersten Fall und ab 6 nm im zweiten Fall aufwärts optimal angeregt, Partikeln mit kleineren Durchmessern aber nicht. Diese Betrachtungen gehen von einem konstanten Energie-Flächenverhältnis aus, welches in der Praxis nicht einfach zu realisieren ist. Vielmehr muss mit einer deutlich niedrigeren Anregung im Bereich der kleinen Winkel durch die sehr flache Beleuchtung, wie zuvor erläutert, gerechnet werden. Das „Einschwingverhalten“ der Kurven kommt durch die Faltung der sphärisch angenommenen Partikel mit der sinusförmigen Intensitätsverteilung zustande.

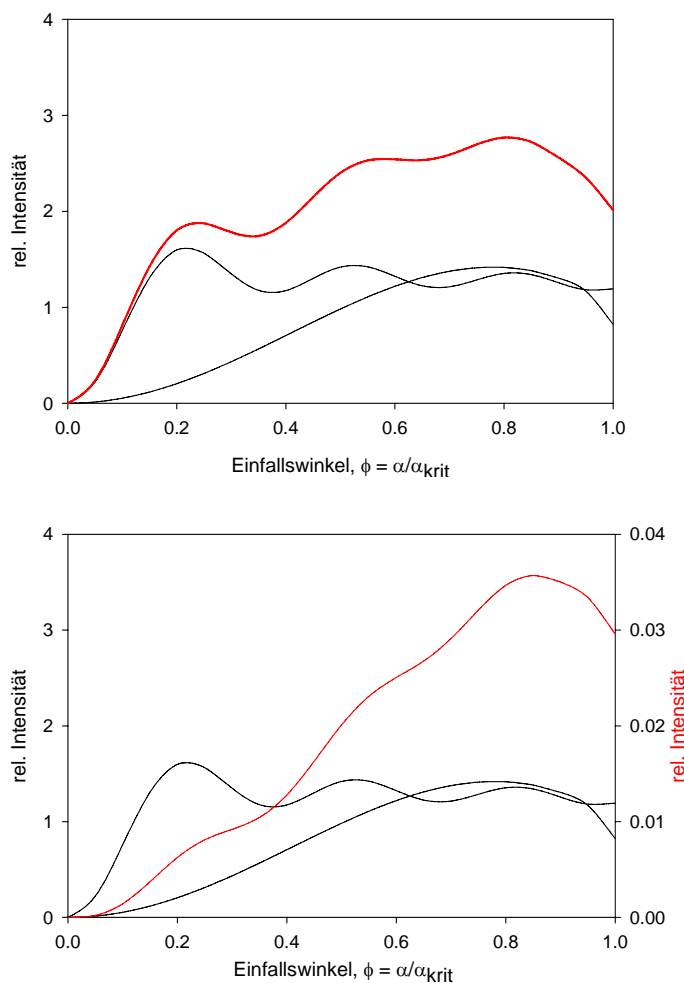


**Abb. 2.15** Anregungseffizienz von Nano-Partikeln in Abhängigkeit von der Größe und der Anregungsstrahlung. Die Berechnung der Fluoreszenzausbeute basiert auf der doppelten Ausbeute, die bei der TXRF erzielt wird.

Bei einem festen, nicht winkelverstellbaren Aufbau, z.B. eines kommerziellen TXRF Gerätes für den Einsatz der Elementanalyse in der Analytischen Chemie, wird man dieses Problem bei der Untersuchung von Nano-Partikeln nie beobachten. Eine typische Winkeleinstellung wird bei diesen Geräten bei etwa 70% des kritischen Winkels (für Mo  $K\alpha$  und Quarzglas als Reflektormaterial bei etwa 4 bis 4,5 Bogenminuten) vorgenommen. Das heißt nichts anderes, als dass man Partikel mit einem Durchmesser  $< 9$  nm nur noch mit mäßiger Empfindlichkeit erfasst. Hier spielen Interelementeffekte für organische oder mineralische Proben keine Rolle. Absorption und Sekundäranregung sind in diesen „dünnen“ organischen oder mineralischen Proben zu vernachlässigen, bei Schwermetallen erst bei Proben mit Durchmessern unterhalb von 2 nm. Das bedeutet wiederum, dass bei der Analyse von metallischen Nanopartikeln Vorsicht geboten sein sollte. Matrixeffekte treten hier zusätzlich in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser auf.

Vorausgesetzt wird, dass weder Agglomerate noch Konglomerate bei der Probenpräparation auf dem totalreflektierenden Probenträger entstehen.

Bei einem TXRF Aufbau mit verstellbarem Winkel wird man den Effekt messen können, eventuell auch eine grobe Partikelgrößenbestimmung durchführen können, wenn die Winkelauflösung hinreichend hoch ist und die Partikelgrößenverteilung nicht alle Bereiche gleichmäßig abdeckt. Genauere Messungen werden durch XSW und den Einsatz einer leistungsstarken Röntgenquelle ermöglicht. Ein errechnetes Muster für 40 % Partikel mit 10 nm und 60 % mit 60 nm Durchmessern ist in Abbildung 2.16 wiedergegeben.



**Abb. 2.16** Errechnetes XSW Muster für eine Mischung aus 40% 10 nm und 60% 60 nm Partikel jeweils in schwarz, rot ist die Summe (oben ohne, unten mit Berücksichtigung des Footprints, Reflektivität = 1, Rauigkeit = 0 und Strahldivergenz nicht berücksichtigt).

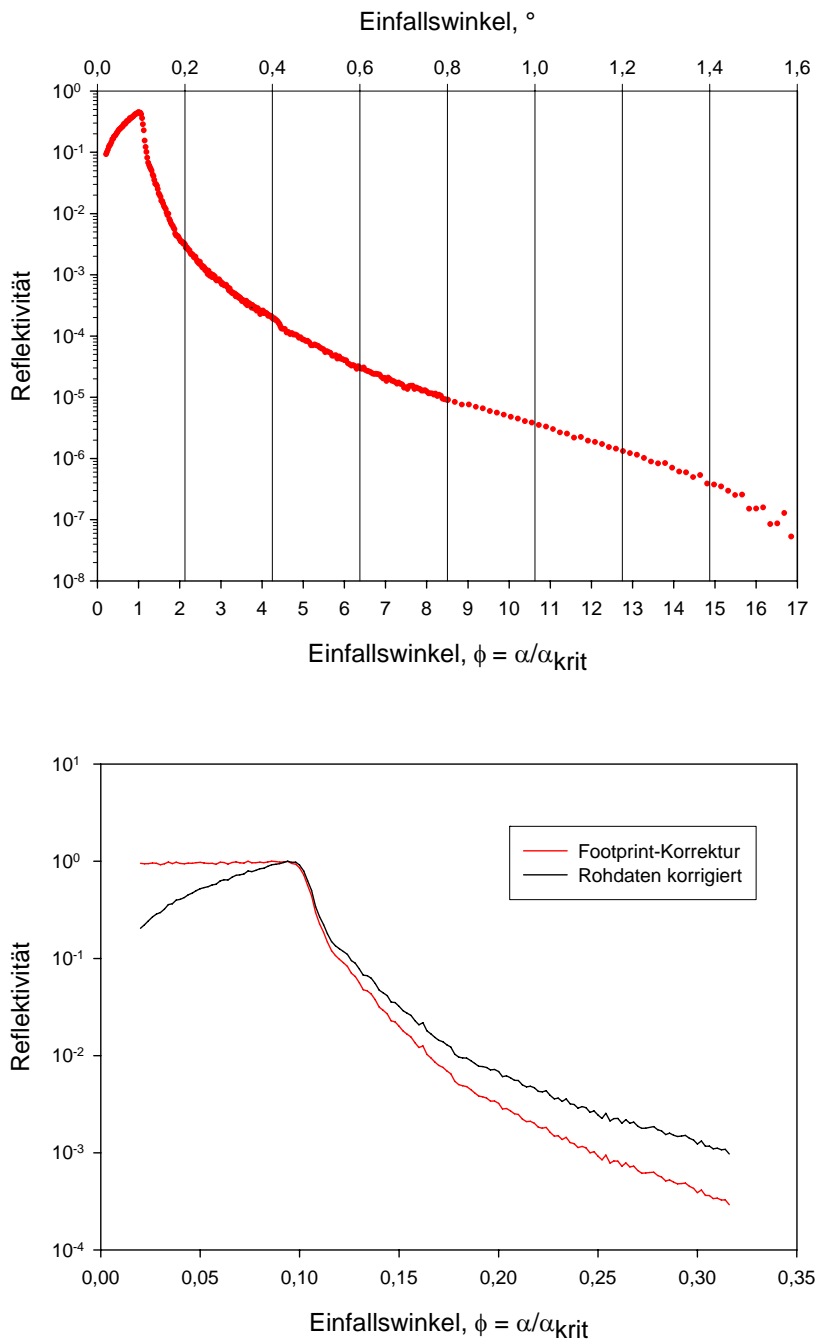
## 2.5 Experimentelle Befunde

Die Vorteile der XSW-Methode und ihre Anwendbarkeit auf die Charakterisierung von dünnen oberflächennahen Schichten und Schichtsystemen belegt die Arbeiten von Krämer et al. [24, 25, 30]. Die notwendige Strahlintensität, um die Proben unter streifenden Einfall zu untersuchen, liefert das Synchrotron, die Winkeleinstellung wird von einem hochpräzisen Goniometer übernommen. *In praxi* kann ein schmales monochromatisches Band der Synchrotronstrahlung und ein Goniometer mit einer Winkelauflösung von mindestens  $0,0005^\circ$  verwendet werden, um XSW-Daten mit einer ausreichenden Genauigkeit zu erfassen. Weiter ist die zeitliche Kohärenzlänge der Anregungsstrahlung ausreichend, um die dazu notwendige Interferenz zu gewährleisten.

Positioniert man einen energiedispersiven Röntgendetektor direkt über dem Probegut, nach Möglichkeit weniger als 1 mm von der Probe entfernt, erreicht man i) eine höhere Empfindlichkeit durch einen großen Raumwinkel zur Erfassung der Fluoreszenzstrahlung, ii) den Zugang zu ‚leichten‘ Elementen, deren Strahlung stark in Luft absorbiert wird, iii) eine vertretbare Messzeit auch für geringe Probenmengen oder geringe Konzentrationen.

Misst man die Intensität des totalreflektierten Strahls in Abhängigkeit vom Einfallswinkel, werden komplementär zu den XSW-Signalen die Reflektivitätswerte des Reflektors aufgezeichnet. Die Information über die Reflektivität stellt notwendige Daten zur Oberflächencharakterisierung der totalreflektierenden Unterlage zur Verfügung.

Im speziellen Fall der Charakterisierung von feinen Partikeln, die auf ebenen, gut reflektierenden Substraten (Si-Wafer) präpariert werden, geben die Reflektivitätsmessungen [B5, 31] Aufschluss über Rauigkeit und Ebenheit der totalreflektierenden Oberflächen. Eine typische Reflektivitätsmessung, an einem Waferstück vorgenommen, zeigt Abbildung 2.17 oben. Sie wurde komplementär zu den XSW-Messungen in dieser Arbeit aufgezeichnet (z.B. für Abb. 2.11). Die Aufzeichnungen wurden am DELTA (Zentrum für Synchrotronstrahlung der Universität Dortmund) an der Beamline 9 (SAW2) durchgeführt. Die Parameter zu den Messungen sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Korrigiert man die Daten, um den Einfluss des ‚Footprints‘ zu kompensieren, so sieht man, dass Si-Wafer fast ideale Reflektoren für XSW- und TXRF-Messungen sind, da sie unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion nahezu 100% reflektieren (Abb. 2.17 unten).



**Abb. 2.17** Reflektivität an einem Si-Wafer aufgezeichnet. Oben: kompletter Verlauf mit allen Korrekturen (z.B. Stromabfall am Synchrotron) jedoch ohne ‚Footprint‘-Korrektur. Unten: Ausschnitt mit korrigiertem Verlauf (schwarz) und mit ‚Footprint‘-Korrektur (rot). Unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion gibt es nahezu 100% Reflexion.



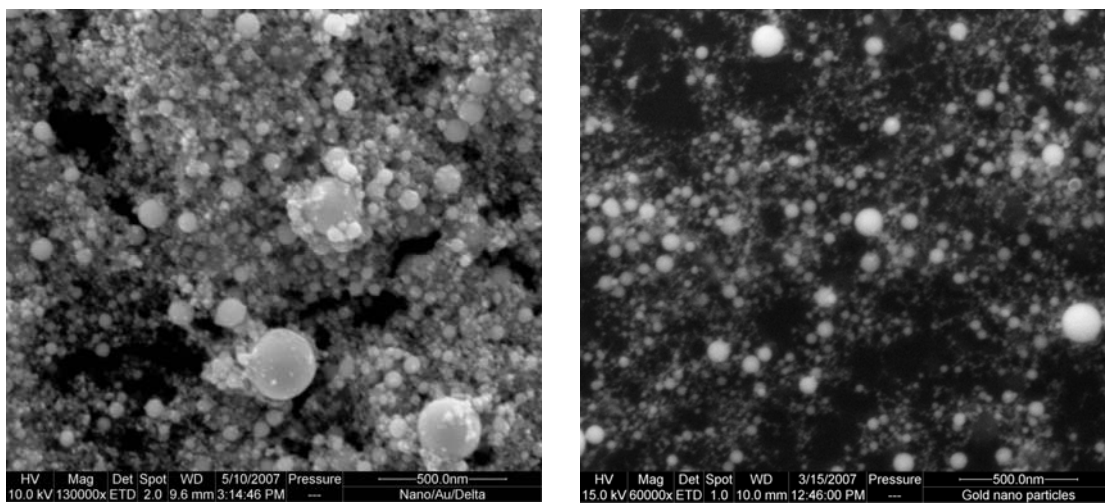
## 2.6 XSW-Messungen an Nanopartikel

Im Folgenden werden XSW Messungen an Gold-Nanopartikeln diskutiert. Alle Messungen wurden unter den in Tabelle 2.1 aufgelisteten Bedingungen durchgeführt. Die Partikel wurden zu diesem Zweck am ISAS unter Verwendung eines Femtosekunden-Lasers hergestellt. Dabei wurde eine unter einem dünnen Wasserfilm liegende Goldfolie ablatiert. Zwei verschiedene Einstellungen wurden gewählt, um Proben unterschiedlicher Größenklassen zu erzeugen. Zwanzig Mikroliter der jeweiligen Suspension wurden auf ein ca. 20 cm<sup>2</sup> großes Si-Wafer Stück mittig aufpipettiert. Ein einzelner Tropfen von 3 bis 4 mm Durchmesser bildete sich auf der hydrophoben Oberfläche. Dieser Tropfen wurde dann bei Raumtemperatur eingedampft. Da diese Art und Weise der Probenvorbereitung durch das langsame Zusammenziehen des Tropfens beim Trocknen keine homogene Filme sondern zusammengeballte Residuen zur Folge hat, wurde direkt nach der Aufgabe der Suspension das gleiche Volumen Ethylalkohol dazugegeben. Die Residuen nach Zugabe von Alkohol wiesen nach der Trocknung deutlich größere Flächen (20- bis 30-fach) als die ohne Alkoholzugabe auf.

**Tabelle 2.1** Einstellungen und Parameter an der Beamline 9 (SAW2) bei DELTA, die zur Aufnahme der XSW-Spektren von Partikeln an Oberflächen gewählt wurden.

DELTA	
Elektronenspeicherring	1,5 GeV , 130 mA
Beamline am supraleitenden asymmetrischen Wiggler	
Kritische Energie	7,9 keV
Monochromator	Silicium ⟨311⟩ Doppelkristall, $\Delta E/E=10^{-4}$ $E_{\max} = 30 \text{ keV}$ , $10^9 \text{ Photonen s}^{-1}$
Energieeinstellung	17,5 keV und 15,5 keV
Goniometer	0 bis 0,15° in Schritten von 0,001°
Messzeit	20 s je Winkeleinstellung

Nach den XSW-Analysen am Synchrotron konnten die Proben im Rasterelektronenmikroskop, das mit einer Feldemissionskathode ausgestattet ist, stichprobenartig untersucht werden. Die REM-Bilder sind als nicht repräsentative Ansicht zu werten, denn die mittels XSW untersuchten Flächen betragen ca. 10 mm<sup>2</sup>, der Ausschnitt der REM-Aufnahme erfasst dagegen nur etwa 4 μm<sup>2</sup>. Sie geben jedoch Hinweise zur Deutung der XSW-Analysen. In Abbildung 2.18 ist links eine dichte Partikelbelegung mit Gold-Nanokügelchen (Probe nach direktem Eindampfen) und rechts eine besser 'ausgestrichene' Gold-Nanopartikelprobe (nach Alkoholzugabe eingedampft) jeweils auf Si-Wafer zu sehen.

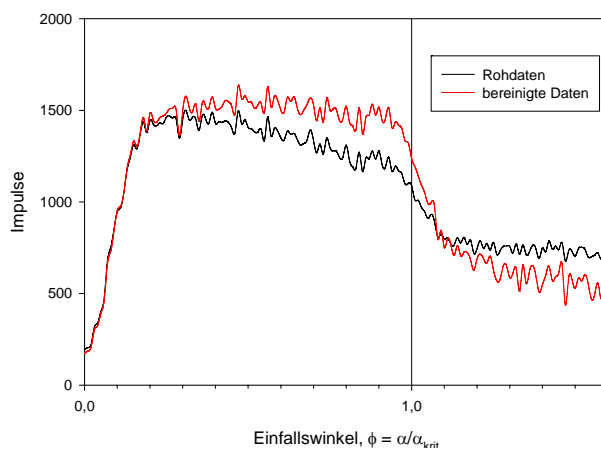


**Abb. 2.18** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Gold-Nanopartikeln mit breiter Größenverteilung (links) und mit einer engeren Verteilung (rechts). Die Belegung beider Proben ist zu hoch, als das das zugehörige XSW-Signal als von einzelnen Partikeln stammendes ausgewertet werden könnte.

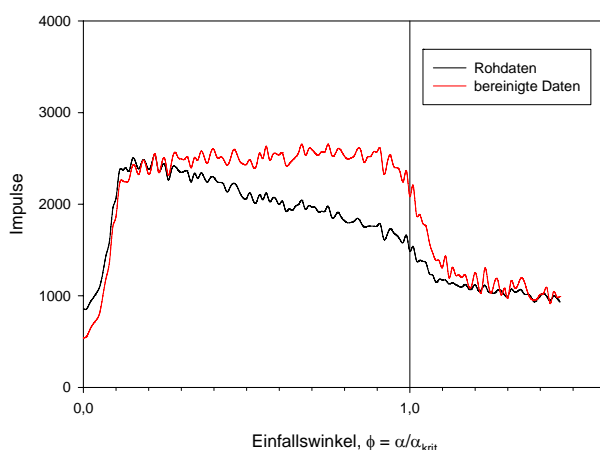
In Abbildung 2.19 und 2.20 sind die XSW-Analysen von zwei Gold-Nanopartikelproben wiedergegeben. Die Rohdaten der Fluoreszenzsignale der Gold  $L\alpha$ - und  $L\beta$ -Linien wurden aus den kompletten energiedispersiven Röntgenspektren, die Winkel für Winkel in einem Zeitintervall von jeweils 15 Sekunden aufgezeichnet wurden, entnommen. Die Rohdaten, in den Abbildungen schwarze Kurven, wurden einem spektralen Untergrundabzug und einer Zählratenkorrektur (durch den zeitlichen Intensitätsabfall der Synchrotronstrahlung bedingt) unterworfen. Zu Vergleichszwecken sind auch hier die Abszissen auf den kritischen Winkel der Totalreflexion normiert. Die so bereinigten Daten (rot in den Abbildungen) weisen folgende Merkmale auf:

- i) Bei Winkeln  $\alpha < \alpha_{\text{krit}}$  gibt es bei kleinen Winkeln kaum Signal (Einfluss des footprints) danach ergibt sich bis in die Nähe des kritischen Winkels  $\alpha_{\text{krit}}$  ein gleichmäßiges Plateau.
- ii) Es findet ein typischer Intensitätsabfall um  $\alpha \approx \alpha_{\text{krit}}$  statt.
- iii) Bei Winkeln  $\alpha > \alpha_{\text{krit}}$  bildet sich ein zweites Plateau aus, welches etwa die halbe Signalthöhe des Plateaus links von  $\alpha_{\text{krit}}$  aufweist

Normiert man die Signale so wie in (Kap 1.2.2) beschrieben, erhält man ein typisches aber unspezifisches XSW-Signal, welches einem Residuum zugeordnet werden kann. Unspezifisch in dem Sinne, dass Signale nicht einzelnen Partikelgrößen zugeordnet werden können. Vielmehr ähnelt das Profil dem eines Residuums einer eingetrockneten Flüssigkeit. Der Verlauf stimmt mit dem von Hellin gemessenen überein [27].



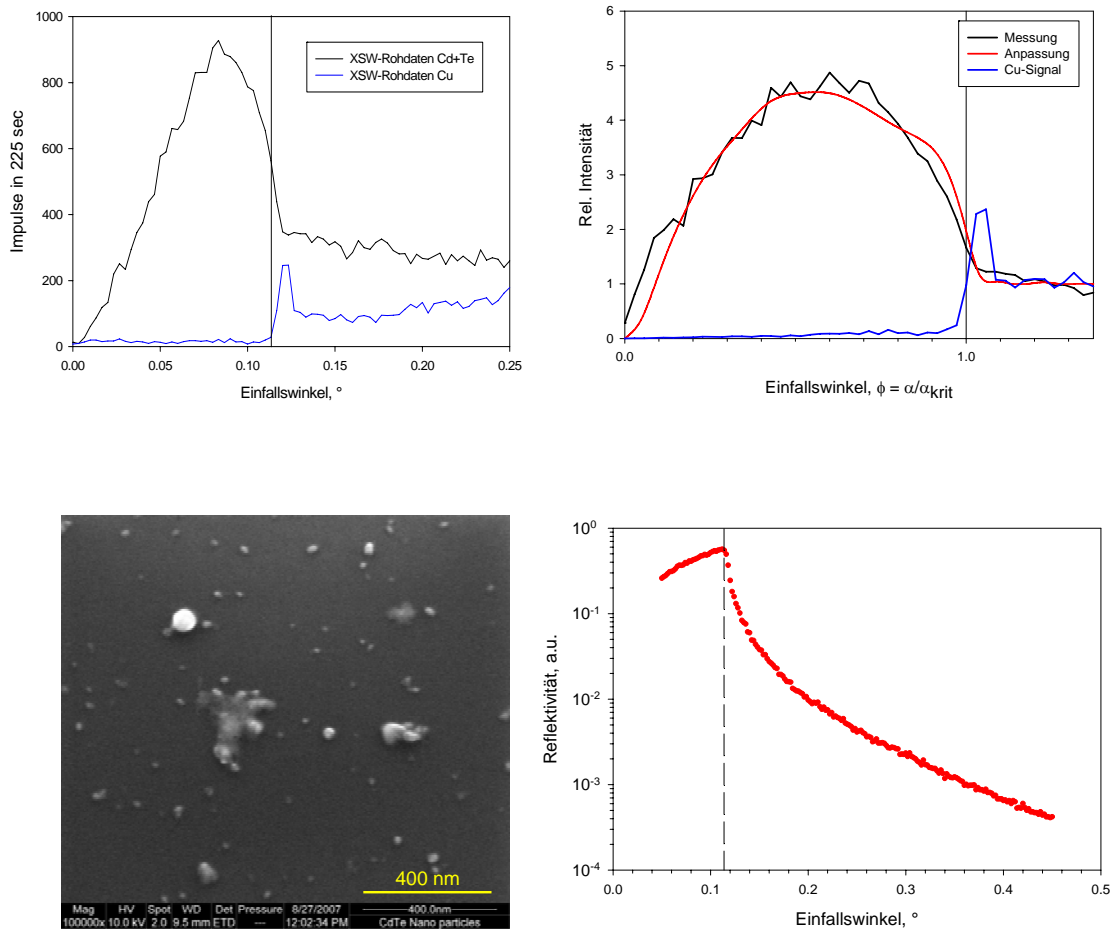
**Abb. 2.19** Probe 184: Rohdaten und bereinigte Daten (Untergrundabzug, Korrektur des Stromabfalls am Synchrotron). XSW-Profil unspezifischer Verlauf der Au L-Linien, der noch einer ‚Footprint‘-Korrektur bedarf.



**Abb. 2.20** Probe 109: Rohdaten und bereinigte Daten (Untergrundabzug, Korrektur des Stromabfalls am Synchrotron). XSW-Profil unspezifischer Verlauf der Au L-Linien, der noch einer ‚Footprint‘-Korrektur bedarf.

Ein etwas anderes Bild ergibt das Signal der XSW-Untersuchung einer weiteren Nanopartikel Probe, Cadmium-Tellur, wie in Abb. 2.21 zu sehen ist. Hier sind die erwarteten Merkmale im XSW-Verlauf zu erkennen, wenn die Signale für die

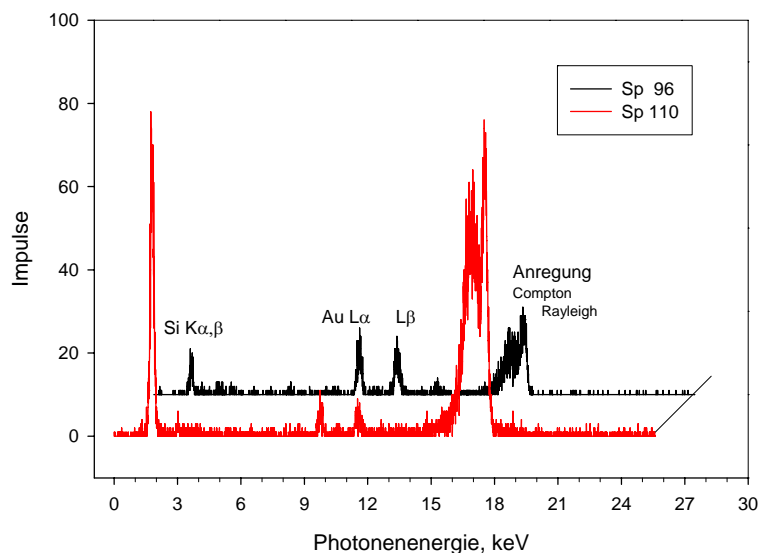
Elemente Cd und Te gegen den Winkel aufgetragen werden. Der kritische Winkel der Totalreflexion ist für diesen Reflektor zu leicht höheren Werten verschoben. Der Grund liegt in einer extern dünnen Kupferschicht, die sich an der Waferoberfläche befindet. Dafür verantwortlich ist ein bekanntes Phänomen. Es handelt sich um die Diffusion von Cu-Atomen aus dem Siliciumbulk des Wafers an die Oberfläche.



**Abb. 2.21** CdTe Nano-Partikeln. Oben links: XSW-Rohdaten. Oben rechts: XSW-Verlauf für Cd/Te (schwarz) mit Anpassung (rot) mit Partikel- $\phi = 115\text{nm}$  4%, 71nm 13%, 50nm 13%, 30nm 22% und 16nm 48%. Unten links REM-Aufnahme der Probe, Belegung ca. 22 Partikel  $\mu\text{m}^{-2}$ . Unten rechts: Reflektivität der Probenoberfläche mit  $\alpha_{krit} \sim 0,115^\circ$ .

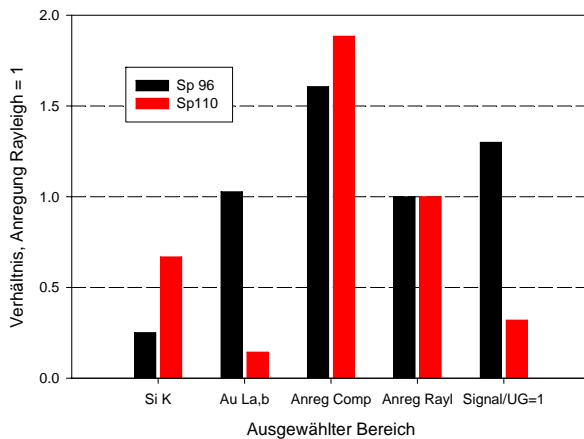
Eine Anpassung an das gemessene Signal (Abb. 2.21 oben rechts) ist mit Partikeln verschiedenen Durchmessers mit z. B. 4%  $\phi = 115$  nm, 13%  $\phi = 71$  nm, 13%  $\phi = 50$  nm, 22%  $\phi = 30$  nm und 48%  $\phi = 16$  nm möglich. Diese Kombination ist auch aus mehreren rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelt worden. Eine plausible Erklärung für das aufgezeichnete XSW-Signal konnte anhand der genannten Kombination berechnet werden.

Aus den Daten eines XSW-Verlaufs können alle charakteristischen Stadien der Totalreflexion von Röntgenstrahlen an einem geeigneten Reflektor anhand der aufgezeichneten Spektren eindrucksvoll nachvollzogen werden. In Abb. 2.22 sind zwei Einzelspektren aus der XSW-Analyse der Probe 168 wiedergegeben. Sie sind so ausgewählt, dass das eine noch vor dem Winkel der Totalreflexion aufgenommen wurde. Das zweite wurde kurz nachdem die Bedingungen für die TXRF nicht mehr erfüllt sind gemessen. An ihnen kann man die Vorteile der TXRF genau beobachten. Die Spektren Sp96 und Sp110 weisen typische Verhältnisse auf. Bei normierten Signalen (elastisch gestreute Primärstrahlung = 1) ist nur die Linie des oberflächennahen Analyten (Gold) erhöht. Alle anderen Signale fallen deutlich ab, wie aus Abb. 2.23 hervorgeht.



**Abb. 2.22** Einzelspektren aus dem XSW-Verlauf von Probe 168. Schwarz kurz vor und rot kurz hinter dem kritischen Winkel der Totalreflexion.

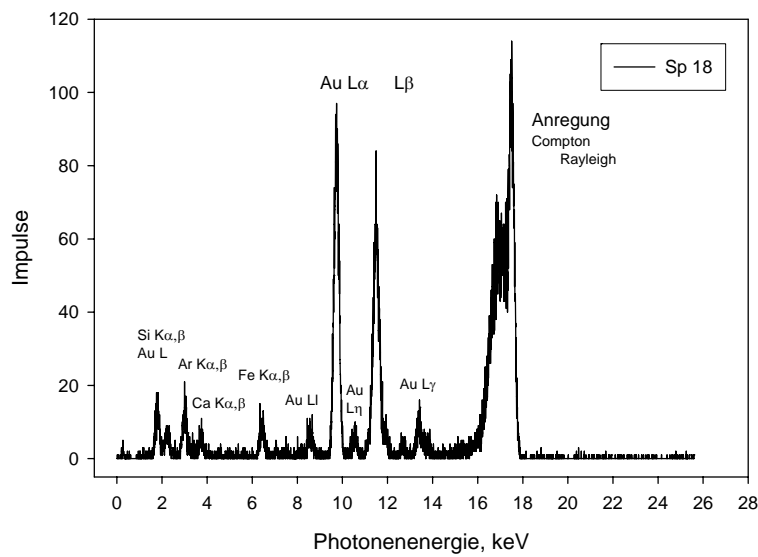
Die unmittelbare Folge dieses Ergebnisses ist die gesteigerte Nachweisempfindlichkeit der TXRF Methode, bei der  $2...4 \cdot 10^{-12}$  g (bei Verwendung einer Röntgenröhre) [9] oder  $2...4 \cdot 10^{-18}$  g (mit Synchrotronstrahlung) [32] sicher nachgewiesen werden.



**Abb. 2.23** Verhältnisse der Netto-Signale bei Spektren mit Einfallswinkeln der Primärstrahlung  $\alpha < \alpha_{\text{krit}}$  (schwarz) und  $\alpha > \alpha_{\text{krit}}$  (rot).

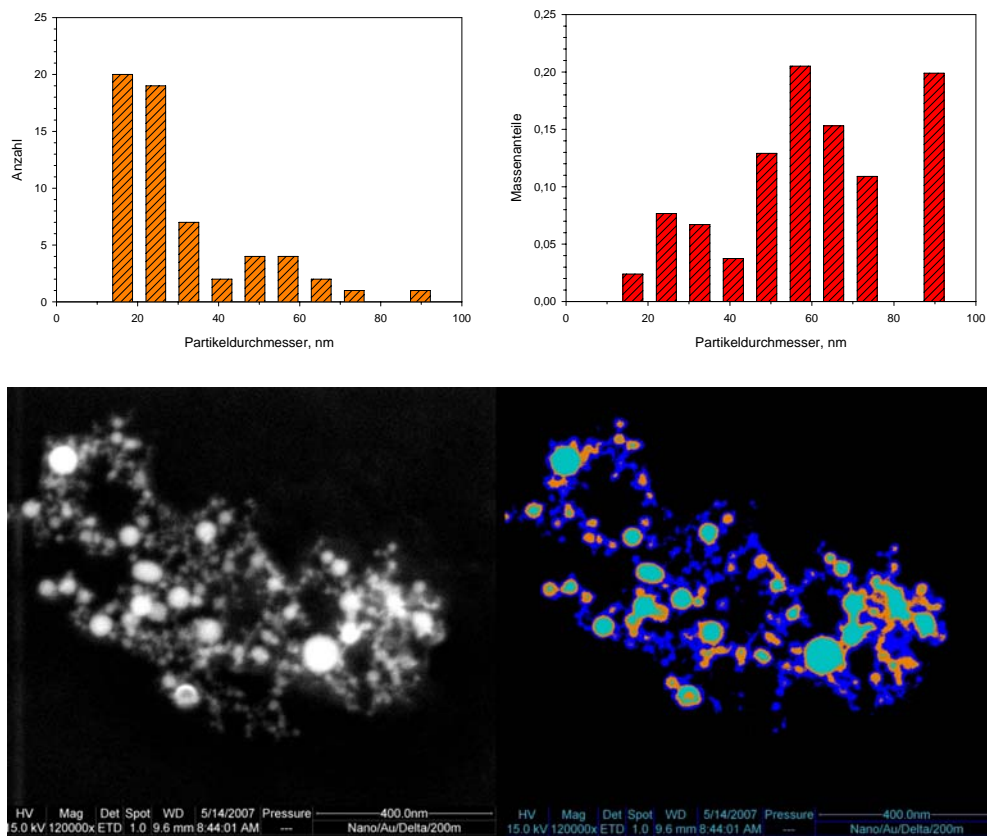
Aus diesen Verhältnissen kann unschwer abgeleitet werden, dass unter Totalreflexionsbedingungen: i) der Beitrag zur Gesamtzählrate durch das Signal des Analyten mitbestimmt wird, ii) der spektrale Untergrund (Rauschen) geringer ausfällt, iii) Beiträge des Probenträgermaterials klein ausfallen.

Eine gewichtige Rolle kommt dem Verhältnis des Signals des Analyten zum spektralen Untergrund zu. Dieses Verhältnis ändert sich drastisch in der Umgebung des kritischen Winkels. In Abb. 2.23 sind die Verhältnisse für je ein Spektrum knapp vor und hinter  $\alpha_{\text{krit}}$  wiedergegeben. Die Signal-zu-Untergrund Verhältnisse sind 6,50:1 und 1,64:1 (für vor bzw. hinter  $\alpha_{\text{krit}}$ ). Entfernt man sich von der Umgebung um den kritischen Winkel, findet man z.B. ein Verhältnis von 19,6:1 für den Winkel  $\alpha = 0,02^\circ$  und 1,29:1 für  $\alpha = 0,16^\circ$ . Das heißt nichts anderes, als dass feine partikelförmige Stoffe (Abb. 2.24), wenn sie sich auf einer geeigneten Oberfläche befinden, durch Anregung unter Totalreflexion der Primärstrahlung sehr viel effektiver mittels Röntgenfluoreszenz nachweisen lassen als durch Anregung unter einem größeren Einfallswinkel.



**Abb. 2.24** Spektrum 18 der XSW-Sequenz von Probe 168. Die Vorteile im Nachweisvermögen, die durch das verbesserte Signal-zu-Untergrund Verhältnis zustande kommen, werden bei der TXRF genutzt. Das Spektrum wurde bei einem Einfallswinkel von  $0,02^\circ$  aufgezeichnet, mit  $\alpha_{\text{krit}} = 0,1^\circ$ .

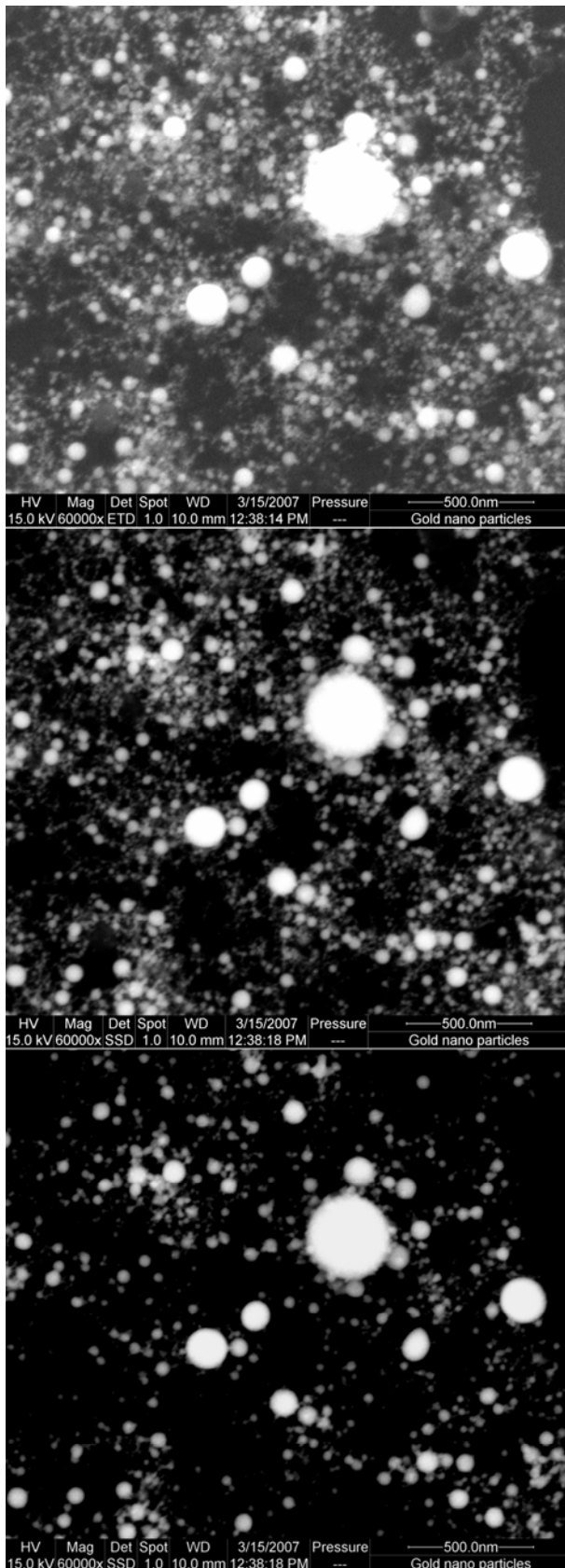
Das bereits angesprochene Problem der zusätzlichen Charakterisierung der Nanopartikel mittels REM ist in Abbildung 2.25 als Beispiel für die Berechnung der Massenbelegung nach dem Auszählen der Partikel der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wiedergegeben. Großen Einfluss haben kleine Mengen großer Partikel, während eine Vielzahl kleiner Partikel kaum zum Tragen kommt, wenn die Masse an Stelle des Durchmessers berücksichtigt wird. Gerade dieses muss im Falle der Röntgenspektroskopie getan werden.



**Abb. 2.25** Abschätzung der Größenverteilung von Gold-Nanopartikeln aus einer REM-Aufnahme. Oben links: Anzahl der Partikel bezogen auf den Durchmesser. Oben rechts: Massenanteile der Partikel bezogen auf den Durchmesser. Unten: REM-Aufnahme und Falschfarbendarstellung zur einfacheren Ermittlung der Größenverteilung.

Die XSW Analyse erfasst eine Probenfläche von 1 mm Breite und 10 mm Länge (Breite des Anregungsstrahls und Länge eingeschränkt durch das Sichtfeld des Detektors) dem gegenüber stehen die Flächen von 2 bis 5  $\mu\text{m}^2$  die durch die REM Aufnahmen erfasst werden. Der Unterschied beträgt also sechs Größenordnungen. Die Fläche der REM-Aufnahmen ist deshalb nicht repräsentativ für die mittels XSW untersuchten Partikel.





Ein zusätzliches Problem bei der visuellen Abschätzung der Partikelgrößen und ihre Häufigkeit ergibt sich aus der Wahl der Grauwertabstufung der Aufnahme, wie unschwer aus den drei Abzügen ein und derselben REM-Aufnahme in Abb. 2.26 zu erkennen ist. Nicht nur die kleinen Partikel fallen dem verminderten Grautönen zum Opfer, auch die größeren büßen etwas ‚im Durchmesser ein‘. Bei einer Volumenbewertung wirkt sich dieser Schwund stark aus. Bei einer Verringerung des Durchmessers um 15% verkleinert sich das Volumen um 34 %. Bei der Beurteilung von den kleineren Fraktionen versagt auch das REM, zuverlässige Angaben für Partikeldurchmesser unterhalb von 10 nm sind nicht möglich.

### Abb. 2.26

Drei unterschiedliche Grauwerteinstellungen für dieselbe REM-Aufnahme von Gold-Nanopartikeln.

## 2.7. Bewertung

Analysen, sowohl durch TXRF als auch durch XSW, an partikelförmigen Proben bergen einige Schwierigkeiten in sich. Wie den vorangegangenen Ausführungen zu entnehmen ist, gibt es je nach Sichtweise des Problems mehrere Lösungen, die scheinbar nicht miteinander kompatibel sind. So gilt nach Klockenkämper und von Bohlen, dass unterhalb einer gewissen Grenze einfach nur noch vernachlässigbare Matrixeffekte auftreten und nach der Methode des internen Standards unter Berücksichtigung von (empirischen) relativen Empfindlichkeiten für die Elemente vorgegangen werden kann.

In der vorliegenden Arbeit findet man bei Analysen zu metallischen Nanopartikeln, die im Feld von stehenden Wellen zur Röntgenfluoreszenz angeregt werden, das durch Totalreflexion von Synchrotronstrahlung aufgespannt wird, (XSW) uneinheitliche Ergebnisse. REM Aufnahmen derselben Proben zeigen deutlich die Größen der groben ( $> 200$  nm) und mittlern Fraktionen (10 – 200 nm), die der kleineren (0,1 – 10 nm) können nicht mit der gewünschten Genauigkeit erfasst werden. Ausserdem enthüllen sie Agglomerate bzw. Konglomerate von Partikeln. Vergleicht man diese Ergebnisse der REM-Aufnahmen mit den XSW-Analysen, bemerkt man, dass XSW zwischen Anhäufungen und einzelnen großen Partikeln nicht unterscheiden kann. Eine weitere Einschränkung liegt in der niedrigen Flächenbelegung die XSW tolleriert, um partikelförmige Proben von einer homogenen rauhen dünnen Schicht zu unterscheiden. Darüber hinaus spielen in diesem Bereich Abschattungen, Strahldivergenzen und Belegungsichten eine nicht zu unterschätzende Rolle.

Und dennoch kann man die jeweiligen Ergebnisse als immer feiner werdende Charakterisierung von Partikeln unter streifendem Einfall der Röntgenanregung beschreiben. Die erste einfache Abschätzung von Klockenkämper und von Bohlen beinhaltet die nachfolgenden Betrachtungen von Hellin und aus dieser Arbeit. An der Grenze für die Probendicke  $t$  mit

$$t \leq \frac{0,05}{(\mu/\rho)\rho}$$

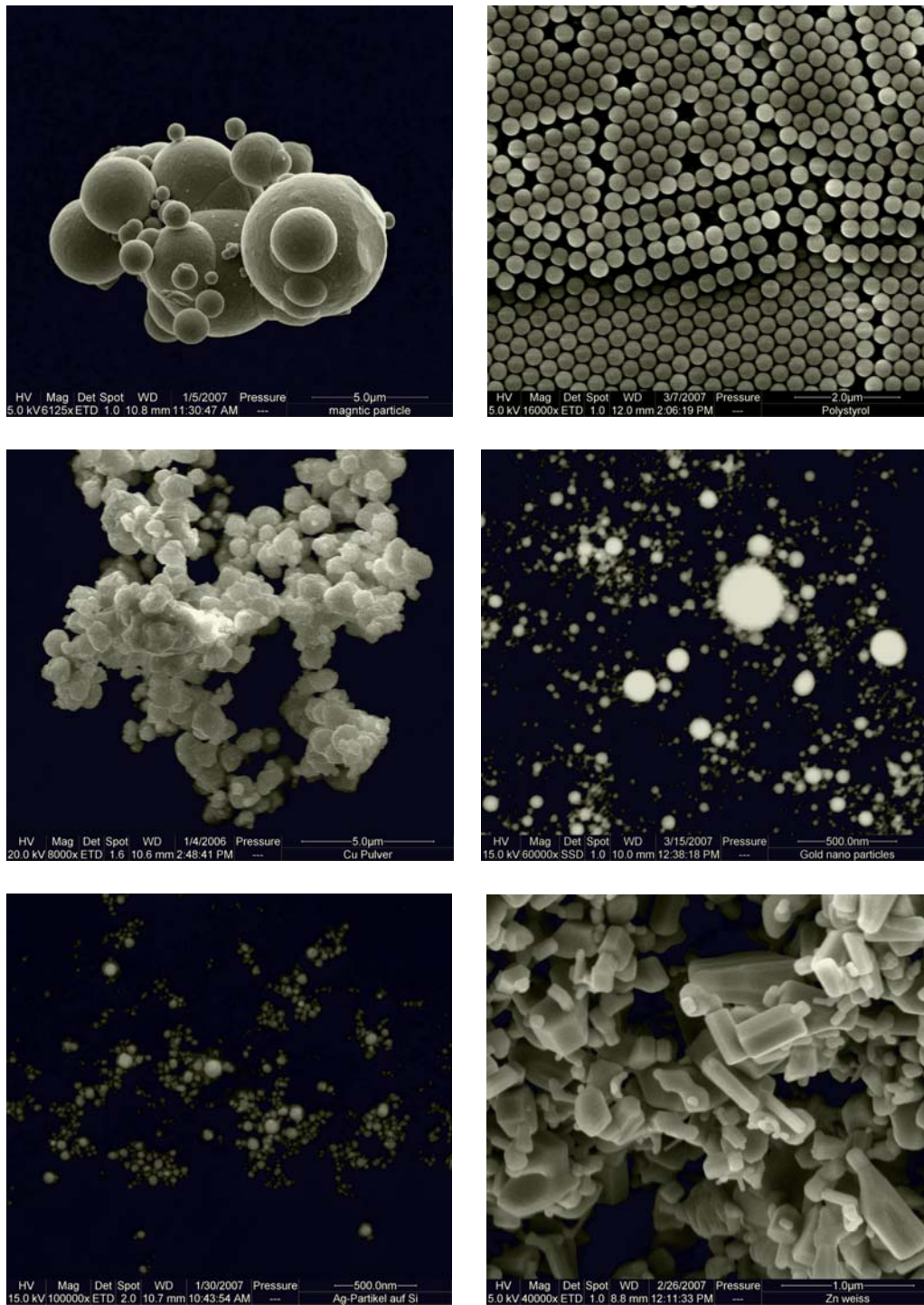
(Gleichung (2.5)) wird festgelegt, welche Anteile an Matrixeffekten toleriert werden können. Diese Grenze liegt bei 5 % relativ fest. Berücksichtigt man noch, dass die relativen Empfindlichkeiten mit einem Gesamtfehler von ca. 2,5 % ermittelt wurden, dann bleiben für die reine Konzentrationsbestimmung eines jeden Elements 3,5 % Unsicherheit übrig. Dieser Wert ist, verglichen mit Werten

von atomspektroskopische Methoden, recht hoch. Für die AAS z.B. sind relative Abweichungen der Größenordnung 1 bis 1,5 % ohne Mühe zu erreichen [33]. Die praktische Erfahrung zeigt, dass eine relative Abweichung der Einzelmessung bei der TXRF am Residuum einer idealen wässrigen Lösung mit nur einem oder zwei Elementen in geringer Beladung, von ca. 1 % erlangt werden kann. Dabei wird nur die Netto-Peakfläche für eine Wiederholmessung betrachtet die eine ausreichende Signalintensität aufweist, um einer angemessenen Zählstatistik zu genügen. Sobald eine quantitative Angabe erfolgt (durch Verwendung eines Internen Standards und des dazugehörigen relativen Elementempfindlichkeiten), kann die Bestimmung nicht besser als 2,5 % relativ ausfallen – frei von Matrixeffekten natürlich. Weist ein Messwert höhere Werte für den Fehler auf, beinhalten er demnach weitere Imponderabilien, also systematische und auch zufällige Abweichungen. Anteile von Matrixeffekten, die z.B. durch eine ungünstige Probenpräparation starke, zu berücksichtigende Absorptionseffekte beisteuern, sind dort auch enthalten.

### III – Anwendungen. TXRF Analysen von partikelförmigen Stoffen

#### 3. 1 Partikelförmige Luftinhaltsstoffe

Einige Beispiele für diverse partikelförmige Stoffe unterschiedlicher Herkunft sind in Abbildung 3.1 wiedergegeben. Da die Fraktion der feinen Partikel mit einem Partikeldurchmesser von  $< 10 \mu\text{m}$  lungengängig ist, gilt ihnen in der medizinischen Forschung besonderes Interesse. In anderen Worten, diese Partikel werden inhaliert, sie bleiben nicht im Filtersystem der oberen Atemwege (Bronchien, Nase) zurück. Feine Partikel kommen bis in die Alveolen und werden dort entweder abgelagert oder in den Kreislauf mit aufgenommen. Diesen Fraktionen gilt eine besondere Aufmerksamkeit, sie zu charakterisieren und analysieren wird in den folgenden Seiten dargelegt. Feinere Partikel mit Durchmessern  $< 1\mu\text{m}$  verhalten sich wie Gase und verlassen größtenteils die Lunge wieder, sofern keine Diffusion an Membranen stattfindet. Dieser Aspekt ist Gegenstand der Forschung, denn viele Substanzen lassen sich als nanodisperse Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen herstellen und lassen möglicherweise eine optimierte Resorption durch den Organismus zu. Eine erste Hürde, die überwunden werden muss, betrifft die Charakterisierung solcher nanodispersen Produkte.

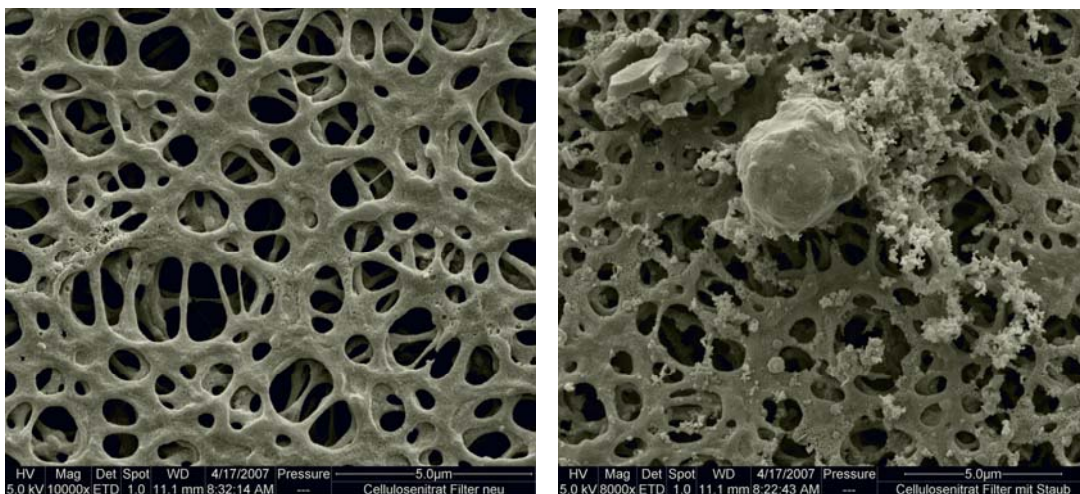


**Abb. 3.1** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von partikelförmigen Stoffen. Oben links, metallische Magnetkügelchen; oben rechts, monodisperse Polystyrol Kugeln; Mitte links, feines Kupferpulver; Mitte rechts, Gold Nano-Partikel; unten links, Silber Nano-Partikel; unten rechts, feine Zinkweiß Kristalle.

### 3. 2 Aktive Sammlung von partikelförmigen Stoffen

Partikel und Aerosole, die als Luftinhaltsstoffe vorliegen, bedürfen einer aktiven Sammlung, um sie untersuchen zu können. Mehrere Möglichkeiten stehen dafür zur Verfügung:

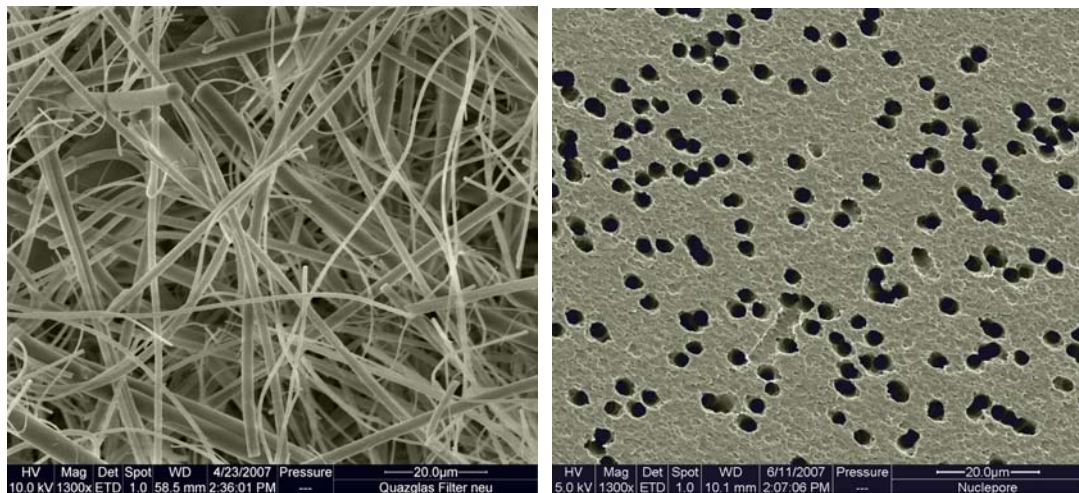
- Durch Waschen, d.h. ein Luftstrom wird durch Wasser geleitet, um dort Feststoffe und Aerosole festzuhalten. In der Natur werden Partikel und Aerosole durch Regen, Schnee oder Nebel aus der Atmosphäre gewaschen.
- Durch Filtration, d.h. ein Luftstrom wird durch einen porösen Filter geleitet und die Feststoffe und Aerosole werden an den Poren oder am Faserengeflecht festgehalten.
- Durch Impaktion, ein Luftstrom wird durch ein Düsen / Prallplattensystem geführt, und durch Massenträgheit werden Partikel größenklassiert abgeschieden.
- Durch elektrostatische Abscheidung aus dem Luftstrom.



**Abb. 3.2** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von einem Cellulose-Nitrat Filter neu (links) und mit Staub nach Sammlung im Stadtgebiet von Dortmund beladen (rechts).

Eine trockene Abscheidung ist einer Waschung vorzuziehen, da die Morphologie der abgeschiedenen Fraktionen größtenteils nach dem Abscheidvorgang erhalten bleibt. Unvermeidbar ist eine Dehydratisierung, so dass Feuchtigkeit oder gar Wasser verdunstet und nur ein trockenes Residuum übrig bleibt. Hierdurch entstehen meistens Fehler bei der Abschätzung der Partikelgrößen und der

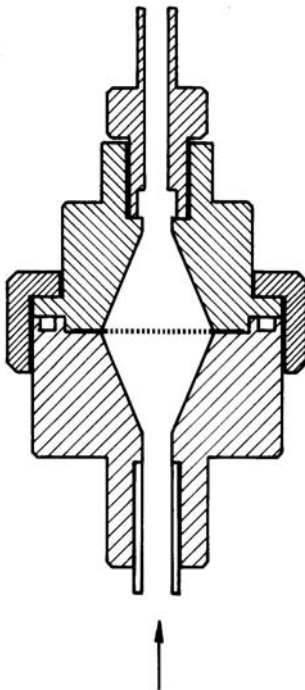
Größenverteilung. Sie fallen häufig zu klein aus. Dem Verlust der Wasseranteile kann durch gekühlte Prallplatten entgegen gewirkt werden. Die deponierten Teilchen werden unmittelbar nach der Impaktion eingefroren. Morphologie und Masse bleiben erhalten und daher sollten diese bei marinen Aerosolen, Nebel und ähnlichen Proben immer verwendet werden.



**Abb. 3.3** Quarzglasfaserfilter (links) und Nuclepore-Filter (rechts), die zur Sammlung von partikelförmigen Stoffen in Filterhalter eingespannt werden. Quarzglasfaserfilter sind als Fänger für große Mengen gut geeignet, Nuclepore-Filter finden bei kleinen Mengen ihren Einsatz.

### 3.3 Filtration

Eine aktive integrale Sammlung von Partikeln und Aerosolen, ohne Rücksicht auf die Größenverteilung der Luftinhaltsstoffe, wird durch Ansaugen der Luft mittels einer Pumpe durchgeführt. Dabei wird eine Luftmenge von einigen Litern bis hin zu einigen Kubikmetern durch einen Filter angesaugt. In der Regel handelt es sich um Systeme die, um unerwünschtes „hineinfallen“ von größeren Verunreinigungen (z.B. Blätter) zu verhindern, mit der Ansaugöffnung nach unten betrieben werden. Kleine Filterhalter, die vorwiegend für kleine Mengen und kurze Sammelzeiten benutzt werden, sind, um Kontaminationen zu vermeiden, aus Kunststoff gefertigt. Eine elektrostatische Aufladung des Filterhalters ist möglich, deswegen sollte nach jedem Durchgang das Innere gründlich gereinigt werden, um Kontaminationen und Memory-Effekte zu vermeiden. Große Filterhalter, die eine Filterfläche von bis zu 200 cm<sup>2</sup> für einen hohen Durchsatz oder lange Sammelzeiten vorgesehen sind, werden bevorzugt aus Aluminium gefertigt.



Eine ideale Kombination einer integralen Sammlung und einer schnellen empfindlichen Multielement-Mikroanalyse konnte erreicht werden. Dazu mussten Filterhalter speziell umgebaut werden, um in kurzen Zeitabständen genügend Material für eine TXRF-Analyse zur Verfügung zu stellen. Bei einem moderaten Luftdurchsatz von 3 bis 5 L/min konnten Sammelzeiten von 15 Minuten erreicht werden. Höhere Luftströme lassen die Filter bersten. Abbildung 3.4 gibt die technische Zeichnung eines der verwendeten Filterhalter wieder.

**Abb. 3.4** Filterhalter ohne Stützgitter für die Sammlung mit kleinem Durchfluss.



Trotz der kleinen symmetrisch angeordneten kegelförmigen Kammern oberhalb und unterhalb des Filters, findet man einen Gradienten in der Partikelverteilung auf den Filtern. Im Zentrum werden bevorzugt größere Teilchen, zum Rand hin die feineren abgeschieden [34].

Wie in Abb. 3.2 rechts sehr deutlich zu erkennen ist, findet man auf Filtern nach dem Durchsatz von Großstadtluft sowohl geogene als auch anthropogene Bestandteile in den Luftschwebstoffen. Die geogenen Anteile haben ein schotterähnliches Aussehen. Sie sind unregelmäßig geformt, haben scharfe Kanten und ihre Größe variiert zwischen 0,1 bis 2...3  $\mu\text{m}$  im Durchmesser. Ihre Zusammensetzung ist mineralisch und spiegelt die regionalen geologischen Gegebenheiten wieder. Luftbestandteile anthropogenen Ursprungs sind feinste Flugstäube aus Feuerungsanlagen zur Müllverbrennung oder zur Verbrennung fossiler Brennstoffe (Kohle, Öl). Oft zeigen diese Partikel eine glasähnliche Zusammensetzung und sind durch ihr Aussehen leicht zu identifizieren. Darüber hinaus spielen mit Partikel beladene Abgase von Kraftfahrzeugen eine nicht unerhebliche Rolle. Die Größenverteilung von verglasten Partikeln liegt im gleichen Bereich wie die der geogenen Bestandteile, dagegen sind Rußpartikel deutlich feiner (Dieselruß  $< 1 \text{ nm}$ ), sind aber meistens agglomeriert oder/und konglomeriert. Durch Sammlung der Luftinhaltsstoffe auf Filtern erhält man ein zeitliches Mittel der Partikelbeladung der Luft. Die Eigenschaft der TXRF mit sehr geringen Probenmengen für eine multielement Analyse auszukommen, erlaubt extrem kurzen Sammelzeiten und ermöglicht zeitaufgelöste Messreihen im Takt von ca. 15 min. Zur genauen Deutung der Messergebnisse, die aus den Analysen der Luftstäube möglich sind, sollten zusätzliche Parameter mitprotokolliert werden; z. B. Luftdruck, Temperatur, Windrichtung und Windgeschwindigkeit, sowie die Position der verwendeten Pumpe. Auf diese Art und Weise lassen sich aufschlussreiche Tagesgänge erstellen mit denen Verkehrsaufkommen, Ruhepausen und einzelne Staubemissionsereignisse erkennbar sind. Auch überregionale Ereignisse wie Vulkanausbrüche, Großbrände oder mit Saharasand beladene Winde großer Reichweiten können erfasst werden. Hierfür ist die TXRF ein ausgezeichnetes mikroanalytisches Werkzeug.

### 3. 4 Dieselruß

Abgase, die bei der Verbrennung von Dieselkraftstoff in Kraftfahrzeugen entstehen, bilden ein nicht unerhebliches Umweltproblem. Die Feinheit der Partikel mit ihrer hervorragenden Lungengängigkeit ist seit langem bekannt und Bestandteil von immer neuen Untersuchungen. Auch hier konnten TXRF-Analysen Studien zu verschiedenen Reinheitsgraden des Dieselkraftstoffes während des Verbrennungsvorganges unterstützen [35-37]. Dabei wurde die Elementbeladung des Rußes in kleinsten Probenmengen charakterisiert.

Am Beispiel des Schwefels, der für viele Eigenschaften der bei der Verbrennung des Kraftstoffes im Motor erzeugten Partikel eine maßgebliche Rolle spielt, wurde das Verhalten von Kraftstoffen mit verschiedenen Schwefelgehalten untersucht. Dafür wurde der komplette Zyklus vom Start, über die Aufwärmphase bis hin zum normalen Betriebszustand eines Fahrzeugs anhand der emittierten Rußpartikel charakterisiert. Ein wichtiges Ergebnis der Studie lautet: Mit abnehmendem Schwefelgehalt im Dieselkraftstoff steigt der Metallabrieb während des Motorbetriebes im kalten Zustand an. Der Verschleiß durch Abrieb ist stark von der Betriebstemperatur des Motors abhängig. Diese bedeutet vereinfacht, dass die Schmierstoffeigenschaften des Schwefels einen Einfluss auf die Lebensdauer des Motors haben. Andererseits ist durch den Einsatz von schwefelhaltigem Kraftstoff mit einer stärkeren Umweltbelastung zu rechnen. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Signifikante Unterschiede liegen, bedingt durch die hohe Standardabweichung der Einzelmesswerte (15 % bis 140 %), nicht vor. Die Wiederholbarkeit ist unzureichend, da sehr geringe Absolutmengen Ruß je Testphase auf den Filtern gesammelt werden. Hier gilt wiederum die Aussage, dass eine repräsentative Probenahme im Falle von Mikroanalysen nicht immer gegeben ist. Die Ergebnisse für die Schwermetallverteilung sollten als Trend angesehen werden. Signifikante Unterschiede sind nur beim Schwefel erkennbar. Dieses Ergebnis ist aber nicht überraschend, da zwei Dieselkraftstoffe mit sehr unterschiedlichen Schwefelgehalten eingesetzt wurden.

**Tabelle 3.1** Dieselfuß-Ausstoß nach Verbrennung im Dieselmotorprüfstand (Modell VW-Passat). Gesammelt wurde der gesamte Ausstoß während des Startvorganges, der Aufwärmphase und dem heißen Dauerbetrieb des Motors. Die Filterbeladung betrug 1 – 4 mg Ruß pro Filter. Die ermittelten Absolutwerte in der Tabelle sind in  $\text{ng cm}^{-2}$  angegeben.

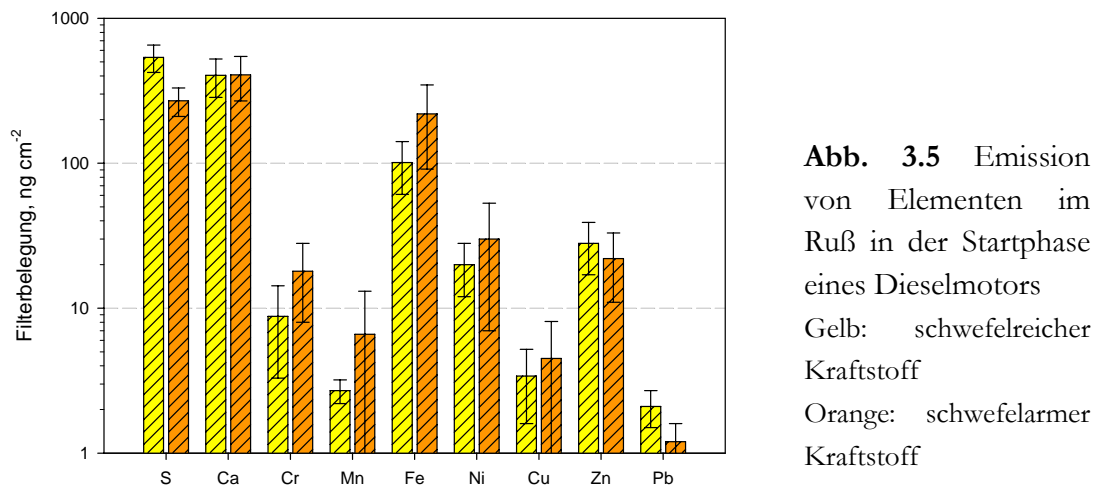
#### Diesel mit viel Schwefel

Element	Blindwert	Kalt	Aufwärmphase	Heiß
S	$37 \pm 8$	$538 \pm 115$	$347 \pm 114$	$473 \pm 206$
Ca	$252 \pm 75$	$404 \pm 120$	$267 \pm 107$	$255 \pm 88$
Cr	$2,7 \pm 1,2$	$8,8 \pm 5,5$	$4,0 \pm 2,2$	$2,0 \pm 0,7$
Mn	$1,2 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,6$	$3,0 \pm 0,8$
Fe	$31 \pm 14$	$101 \pm 40$	$47 \pm 24$	$65 \pm 43$
Ni	$3,1 \pm 0,9$	$20 \pm 8$	$18 \pm 5$	$18 \pm 6$
Cu	$0,8 \pm 0,2$	$3,4 \pm 1,8$	$1,0 \pm 1,3$	$2,8 \pm 1,4$
Zn	$1,7 \pm 0,5$	$28 \pm 11$	$17 \pm 4$	$19 \pm 14$
Pb	$< 0,7$	$2,1 \pm 0,6$	$2,9 \pm 0,8$	$2,3 \pm 0,3$

#### Diesel mit wenig Schwefel

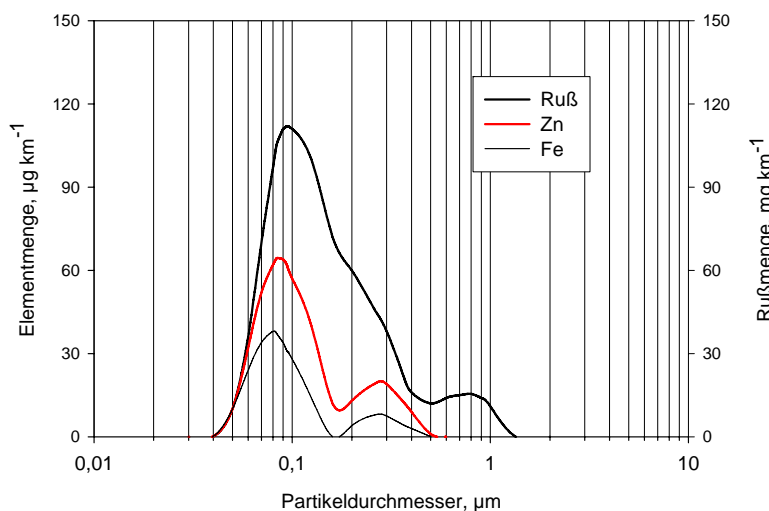
Element	Blindwert	Kalt	Aufwärmphase	Heiß
S	$37 \pm 8$	$270 \pm 60$	$185 \pm 40$	$168 \pm 45$
Ca	$252 \pm 75$	$407 \pm 138$	$302 \pm 121$	$211 \pm 50$
Cr	$2,7 \pm 1,2$	$18 \pm 10$	$5,2 \pm 2,3$	$7,5 \pm 5,5$
Mn	$1,2 \pm 0,4$	$6,6 \pm 8,4$	$2,2 \pm 0,8$	$2,1 \pm 1,4$
Fe	$31 \pm 14$	$219 \pm 128$	$64 \pm 50$	$76 \pm 46$
Ni	$3,1 \pm 0,9$	$30 \pm 23$	$9,9 \pm 2,7$	$8,8 \pm 3,5$
Cu	$0,8 \pm 0,2$	$4,5 \pm 3,6$	$2,0 \pm 0,8$	$3,1 \pm 1,0$
Zn	$1,7 \pm 0,5$	$22 \pm 11$	$15 \pm 8$	$19 \pm 9$
Pb	$< 0,7$	$1,2 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,6$

Zur Verdeutlichung ist ein Teil der Tabelle noch als Grafik wiedergegeben (Abb.3.5). Sie enthält die Daten des Partikelausstoßes der beiden Experimente in den Startphasen zur Verbrennung von Kraftstoff im noch kalten Motor.



**Abb. 3.5** Emission von Elementen im Ruß in der Startphase eines Dieselmotors  
Gelb: schwefelreicher Kraftstoff  
Orange: schwefelarmer Kraftstoff

Ein weiteres Ergebnis der Studie beschreibt die Korrelationen zwischen organisch gebundenem und anorganischem Kohlenstoff in Bezug auf Schwermetalle in Abhängigkeit von der Partikelgröße. So werden nach dem Verbrennungsvorgang während des Kondensationsprozesses der Abgase Rußpartikel gebildet, in die auch Schwermetalle eingelagert werden. Hier konnte eine Übereinstimmung des gesamten Kohlenstoffes im Ruß mit Eisen und Zink beobachtet werden (Abb. 3.6).



**Abb. 3.6** Gesamt-Kohlenstoff im Abgas eines Dieselfahrzeugs. Eisen und Zink Gehalte in Dieselruß. Abhängigkeit von der Größenverteilung der Partikel [35].

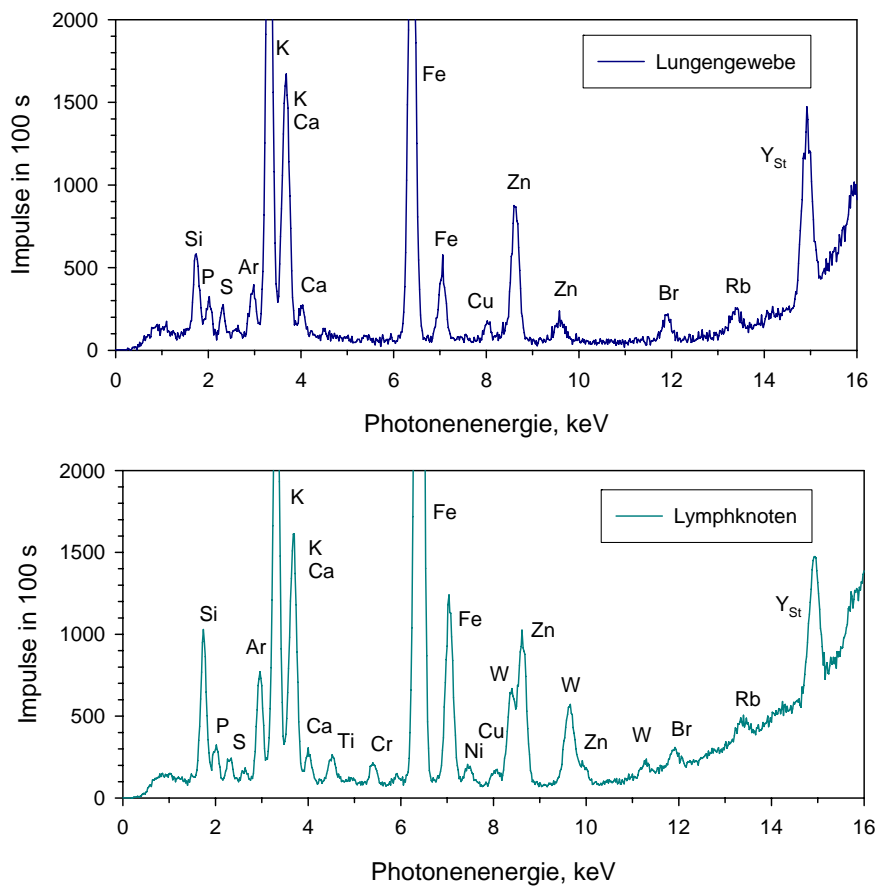
### 3. 5 Die Lunge als Filter

Beruflich exponierte Menschen, z. B. Stahlwerker, Gießer, Minenarbeiter, Dreher, Schleifer und andere atmen weitaus mehr partikelförmige Luftbestandteile ein als das Kollektiv der restlichen Arbeitnehmer, die unter normalen Bedingungen arbeiten und leben. Die Inhalation von mehreren 10 g Staub pro Arbeitsschicht im Bergbau ist bekannt. In den gesunden Lungen der beruflich exponierten Probanden findet man jedoch nur 1 bis 2 g dieser Feststoffe wieder [38]. Demnach wird der größte Teil der inhalierten Partikel im Bereich der oberen Atemwege abgefangen und wieder heraus expediert. Bei exponierten und belasteten Personen findet man für die jeweilige Umgebung, in der sie sich aufgehalten haben, gering bis deutlich erhöhte Elementkonzentrationen im Lungengewebe wieder. Eine Reihe von Untersuchungen zu diesem Problem, in denen das Lungengewebe als Filter für partikelförmige Luftbestandteile angesehen wird, belegt die Vorteile eines mikroanalytischen Verfahrens wie der TXRF. Das belegen die Veröffentlichungen [39-41]. Aus diesen Untersuchungen und aus der einschlägigen Literatur entstand ein ‚Normal‘-Proband sowie die Werte für belastete Personen. Sie sind in der Tabelle 3.2 wiedergegeben. Als Beispiele für ein Lungenspektrum und einen hilären Lymphknoten werden die Daten eines Hartmetallschleifers gezeigt. Eine quantitative Auswertung ist unter den Voraussetzungen der Wägbarkeit des analysierten Materials und durch Zugabe eines internen Standards möglich.

Element	Normalbereiche	Grenzwerte
	95 % µg/g	99,9 % µg/g
Titan	1 – 100	?
Chrom	0,1 – 10	34
Mangan	0,1 – 4	7,7
Eisen	10 – 2500	4000
Cobalt	0,1 – 1,0	4,2
Nickel	0,4 – ~50	~500
Kupfer	2,5 – 40	49
Zink	10 – 100	?
Strontium	2 – 50	?
Zirkon	< 0,4	2
Zinn	0,5 – 5	?
Antimon	0,1 – 0,8	?
Cadmium	0,1 – 9,2	13
Blei	0,1 – 3,7	5,9

**Tabelle 3.2**

Elementverteilung in  
Menschenlunge in µg g<sup>-1</sup>  
(auf die Trockenmasse bezogen)  
? = Werte nicht bekannt



**Abb. 3.7** TXRF-Spektren des Lungengewebes und eines hilären Lymphknotens eines Hartmetallschleifers.

Zur Quantifizierung der Elementgehalte im Lungengewebe wird nach folgender Methode vorgegangen:

Ein ausgewähltes Stück Gewebe wird eingefroren um dünne Gefrierschnitte anzufertigen. Die optimale Schnittdicke in Hinblick auf die TXRF Analyse beträgt etwa 15  $\mu\text{m}$ . Die Schnitttemperatur wird in Abhängigkeit des Fettgehaltes im Gewebe eingestellt. Dabei gilt: Stark lipidhaltige Gewebe (Mama, Lunge) werden bei ca.  $-30^\circ\text{C}$ , andere wie Muskelgewebe und weniger fettes Material können bei ca.  $-10^\circ\text{C}$  geschnitten werden. Der Gewebeschnitt muss komplett im zentralen Bereich des Probenträgers platziert werden und darf dabei den Sichtbereich des Detektors nicht überschreiten. In unserem Fall beträgt der Durchmesser dieser Fläche 8 mm. Auf den trockenen Schnitt wird ein wohl definiertes Volumen einer Lösung eines in der Probe nicht

enthaltenen Elementes aufpipettiert. Die Lösung wird je nach Fettgehalt des Gewebes mit bis zu 50 % Tetrahydrofuran angesetzt, um eine vollständige Benetzung und Durchtränkung der Probe mit dem Standardelement zu gewährleisten. Nach Trocknung und Analyse wird auf der Ultra-Mikrowaage die Masse des Schnittes durch Differenzwägung ermittelt. Nach der Methode des inneren Standards wird anschließend quantifiziert. Der genaue Ablauf ist in [41] angegeben.

Auf diesem Wege wurden die Werte für die zwei Schnitte aus Abb. 3.7 ermittelt. In beiden Fällen wurde Yttrium zugegeben. Die Absolutmenge Yttrium, die auf jeden Schnitt pipettiert wurde, betrug 2 ng; die Elementgehalte sind in Tab. 3.3 wiedergegeben.

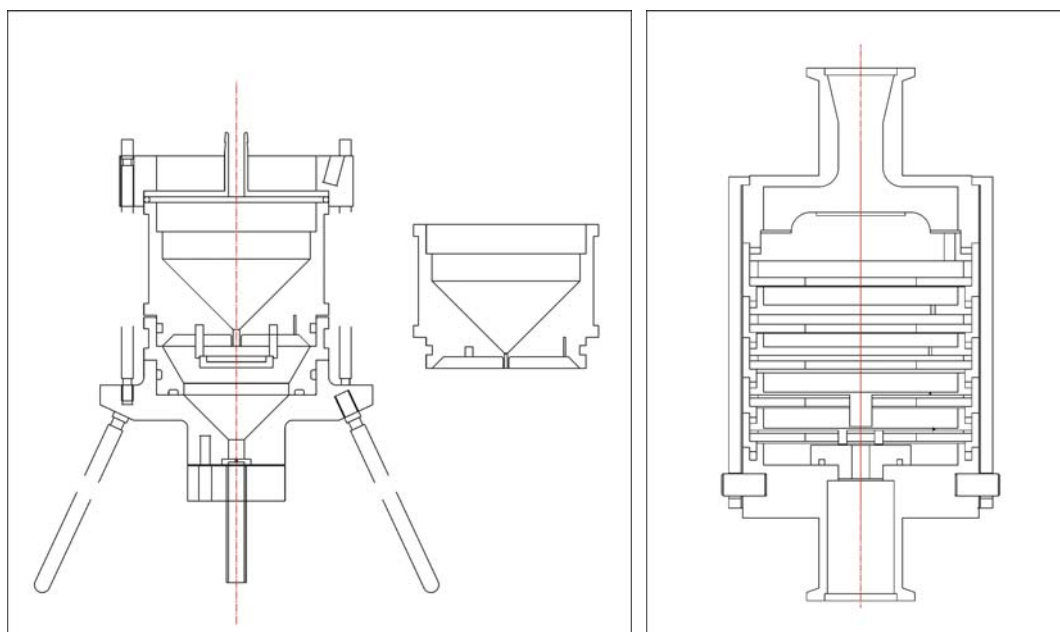
**Tabelle 3.3** Quantitative Analyse von Lungengewebe. Gehalte in  $\mu\text{g}$  pro g Trockengewebe.

Element	Lungengewebe	Lymphknoten	
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	
Titan	10	26	
Chrom	5	15	
Mangan	< 1	3	
Eisen	342	542	
Cobalt	d.l.	d.l.	
Nickel	< 1	4	
Kupfer	7	4	
Zink	49	33	
Strontium	d.l.	d.l.	
Zirkon	<< 1	4	
Zinn	<< 1	23	
Antimon	d.l.	d.l.	
Wolfram	8	49	d.l. kleiner als die
Blei	d.l.	d.l.	Nachweisgrenze

Vergleicht man die Werte mit der Norm-Tabelle, so ist leicht erkennbar, dass im Falle des Lungengewebes nur Wolfram deutlich (Literaturwerte für Wolfram kaum vorhanden) erhöht ist und die Untersuchungen des Lymphknotens für Chrom, Zirkon, Zinn und Wolfram zu hohe Gehalte aufweisen. Drei von den vier genannten Elementen stehen unmittelbar in Verbindung zur beruflichen Tätigkeit. Chrom, insbesondere Cr VI, steht als Auslöser und Keimzelle für Lungenkrebs fest.

### 3. 6 Impaktion

Kaskaden-Impaktoren werden zur effizienten größenklassierten Abscheidung von Partikeln und Aerosolen aus gasförmigen Medien eingesetzt [42]. Mit einer ölfreien Pumpe wird das beladene Gas durch den kompletten Impaktor gesaugt. Die angesaugte Luftmenge wird dabei mit Hilfe eines Durchflussmessers ermittelt, um eine quantitative Aussage über die Beladung in  $\text{g m}^{-3}$  zu ermöglichen. Impaktoren sind i.a. mit einer Lochblende zur Strömungsbegrenzung versehen, um einen konstanten Durchfluss zu gewährleisten. Aerosole und partikelförmige Luftinhaltsstoffe werden durch die Massenträgheit entsprechend einem vorgegebenen aerodynamischen Durchmessers mittels geeigneter Düsen auf Prallplatten abgeschieden. Dabei werden erst die großen, dann die kleinen Partikel abgeschieden. Zwei Typen von Impaktoren wurden zur Aerosol- und Partikelanalyse eingesetzt. Es handelt sich dabei um einen Battelle-Impaktor mit einer zentralen Einzelbohrung pro Stufe und einem Berner-Impaktor mit bis zu 100 Bohrungen je Stufe (technische Zeichnungen sind in Abb. 3.8 zu sehen). Ein Beispiel der technischen Daten eines Battelle-Impaktors ist aus Tabelle 3.4. zu entnehmen.



**Abb. 3.8** Prinzipskizze eines Battelle-Impaktors (links) und eines Berner-Impaktors (rechts). Beide Impaktoren werden in der Regel als mehrstufige Partikel- oder Aerosolabscheider verwendet.



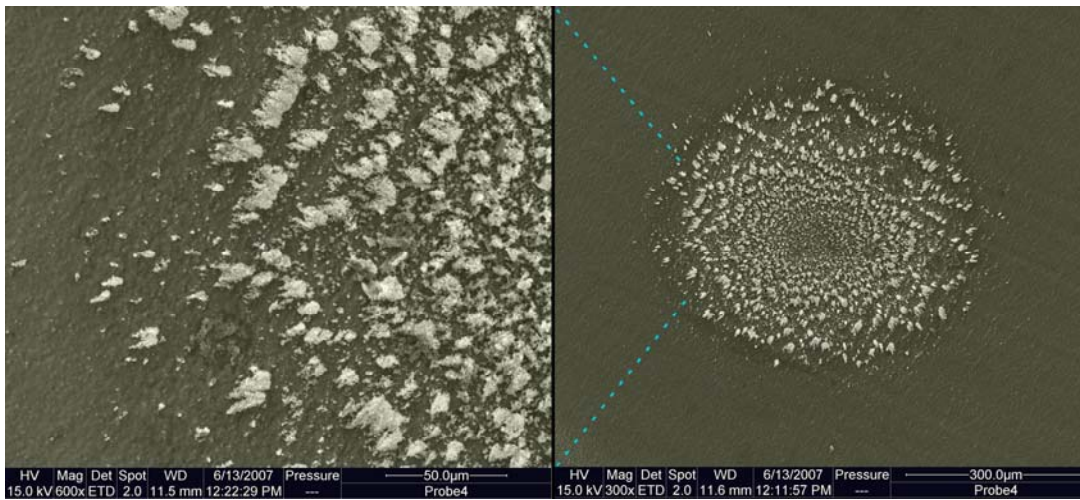
Impaktor- Stufe	Cut-off AE-Durchmesser $\mu\text{m}$	Düsen- durchmesser $\mu\text{m}$	Abstand Düse/Prallplatte Mm
1	> 8	13,5	8
2	8 – 4	8,5	6
3	4 – 2	5,5	5
4	2 – 1	3,5	4
5	1 – 0,5	2,26	3,8
6	< 0,5	1,5	3,5

**Tabelle 3.4** Abmessungen der Düsen, der Abstand der Prallplatten und Aerodynamische Durchmesser /cut-off Größen eines Battelle Impaktors

Im Normalbetrieb verwendet man für beide Impaktoren Filter aus Cellulosenitrat, reiner Cellulose, Glaswolle oder Quarzwolle, gelegentlich auch Aluminiumfolie zur Probensammlung. Diese Materialien sind, sofern die z. T. recht hohen Blindwerte nicht stören, für herkömmliche Analysen, die von mehreren Gramm Probenmaterial ausgehen, oder zur Sammlung organischer Luftinhaltsstoffe, konzipiert worden. Diese Filter und die Halterungen wurden durch Quarzglas- oder Plexiglasprobenträger für die TXRF ersetzt. Die Träger sind den Erfordernissen der Totalreflexion von Röntgenstrahlen angepasst. Sie besitzen eine plane und kaum raue Oberfläche, auf der Partikel nicht unbedingt haften. Die Effekte, die dabei beobachtet werden, bounce-off und blow-off Effekte, führen zu unkontrollierten Verlusten in den einzelnen Stufen, verfälschen die Messergebnisse in den feineren Fraktionen oder landen schließlich im back-up Filter.

Bounce-off Effekt ist das Abprallen der ankommenden Partikel an der glatten Oberfläche. Auch durch Stoss beseitigte und weitergeleitete Partikel werden mit einbegriffen. Sie fehlen in ihrer Größenklasse und stören in einer kleineren.

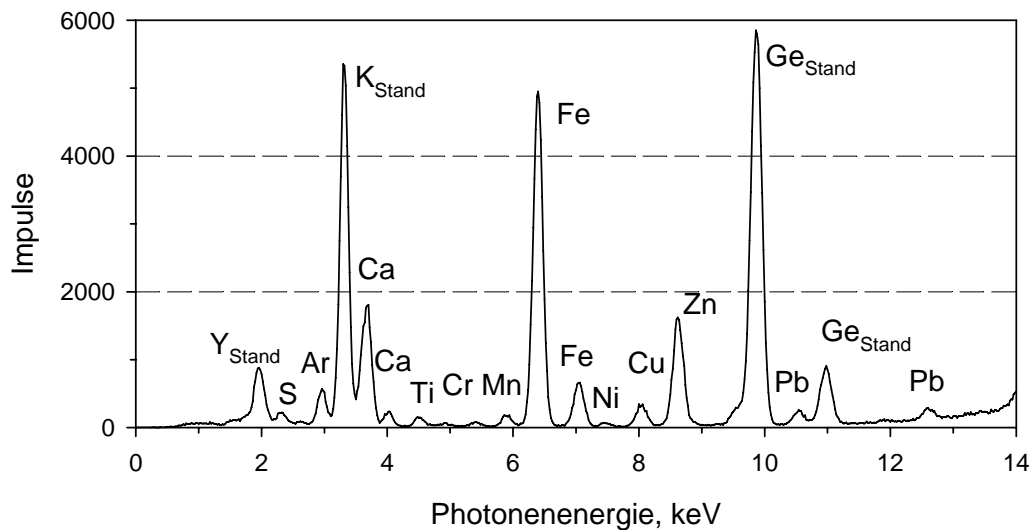
Blow-off Effekt ist das durch den starken Luftstrom bedingte Wegblasen von bereits abgeschiedenen Partikeln. Sie fehlen in ihrer eigenen Größenklasse und stören in einer kleineren (Abb. 3.9)



**Abb. 3.9** Radial angeordnete Partikelansammlungen auf einer Impaktorprallplatte. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme gibt Hinweise auf den blow-off Effekt.

Sammelverluste kommen an den Wandungen der Impaktoren vor. Die technische Ausführung der Oberflächen, auch als polierte und gründlich gereinigte innere Flächen, bietet den Partikeln feinste Rillen und Unebenheiten, an denen sie haften bleiben. So gelangen nicht alle angesaugten Partikel zur Analyse. Lösen sich diese Partikel während eines späteren Durchgangs, spricht man von einer Kontamination durch Memory-Effekte, die der Impaktor verursacht. Zusätzlich zur Mobilisierung von Partikeln tritt eine nicht zu unterschätzende Erosion durch Abtrag des Impaktormaterials durch den mit Partikeln beladenen Luftstrom auf. Diese unerwünschten und leider unvermeidbaren Effekte sind deutlicher zu beobachten (Abb. 3.10), wenn kleine Mengen gesammelt werden. Eben dieser Fall trifft für die Sammlung der erforderlichen und notwendigen Probenmenge für eine TXRF-Analyse zu [34]. Zur Vermeidung der letztgenannten Effekte wurden versuchsweise einige Impaktorstufen aus verschiedenen Materialien gefertigt. Nur eine dieser Stufen überzeugte und lieferte eine vernünftige Lösung des Problems. Unter den getesteten Materialien waren Plexiglas, leitender Kunststoff, Aluminium, verschiedene Edelmehle, mit Titannitrid beschichteter Edelstahl und Reinst-Titan. Nur die Ausführung in Reinst-Titan genügte allen Anforderungen. Einzig eine Titankontamination und eine minimale Neigung zu Memory-Effekten wurden beobachtet. Weitere Vorteile des Titans als Werkstoff für den Einsatz in Impaktoren sind Korrosionsbeständigkeit und Temperaturunempfindlichkeit, darüber hinaus lässt sich das Material sehr gut

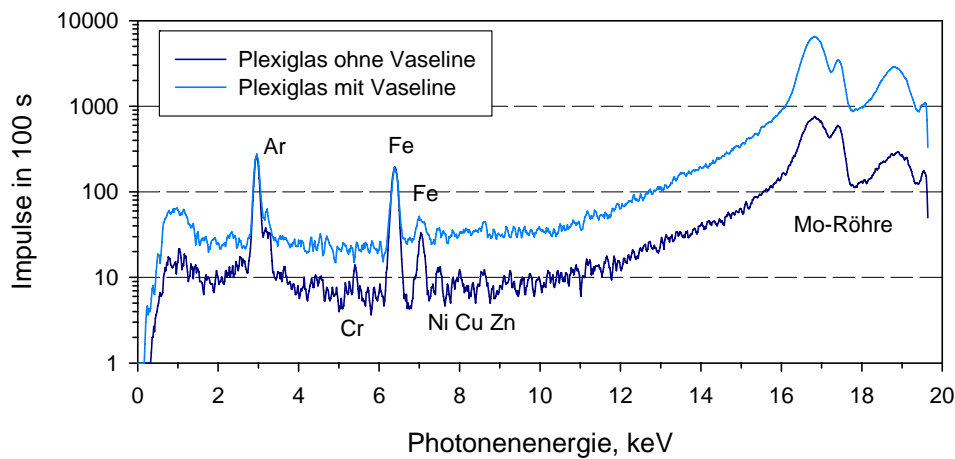
mechanisch bearbeiten und gut reinigen [42, 43]. Der einzige Nachteil ist der hohe Preis für das Rohmaterial, etwa das fünfhundertfache gegenüber einem guten Edelstahl.



**Abb. 3.10** Blindwerte aus einer Stufe eines Battelle-Impaktors nach Ansaugen von Luft aus einer Reinraumwerkbank. Zehn Elemente stammen aus dem Impaktor selbst oder aus Ablagerungen früherer Messungen. Yttrium und Germanium (in KOH Lösung) wurden als Standard dazugegeben.

Sammelverluste oder Missweisungen, die durch bounce-off und blow-off Effekte verursacht werden, konnten durch den Auftrag einer minimalen Vaseline Menge auf die Mitte der TXRF-Proben-träger fast vollständig vermieden werden. Dieser minimale Eingriff in die geometrische Anordnung der TXRF bedeutet einen Anstieg des spektralen Untergrundes durch Streuung an einer leichten Matrix (H, C, O, N) und damit einhergehend einen Empfindlichkeitsverlust für den Nachweis kleinster Mengen. Das absolute Nachweisvermögen bei den Übergangsmetallen geht von einigen Picogramm auf einige 10 Nanogramm zurück, das relative Nachweisvermögen liegt im Bereich von  $\mu\text{g}/\text{ml}$  für Flüssigkeiten und Gewebe, oder in einigen  $\text{ng}/\text{m}^3$  für angesaugte Luft. Alle Blindwerte, die durch die verschiedenen Effekte verursacht werden, liegen demnach über diesen Schwellen im  $\text{ng}$ - bis  $\mu\text{g}$ -Bereich und teilweise auch höher. Die Spektren in Abbildung 3.11 verdeutlichen den Streueffekt der Vaseline. Nicht nur der Untergrund ist erhöht, sondern auch noch die Compton- und Rayleigh-gestreuete Anregungsstrahlung ist um ein Vielfaches angestiegen. Der simultan arbeitende Detektor ist durch diese hohe Zählrate fast am Ende seines linearen

Bereiches angelangt. Abbildung 3.11 zeigt die Spektren eines unbehandelten, leicht kontaminierten Plexiglas-Trägers (dunkelblau) und desselben Trägers nach Beschichtung mit einer dünnen Vaselineschicht (hellblau). Deutlich zu erkennen ist der Anstieg des spektralen Untergrundes, die Signalverluste bei kleineren Mengen (Cr, Ni, Cu, Zn) und die Verschiebung der Signalhöhen von Compton- und Raleigh-Streuung der Anregungsstrahlung.



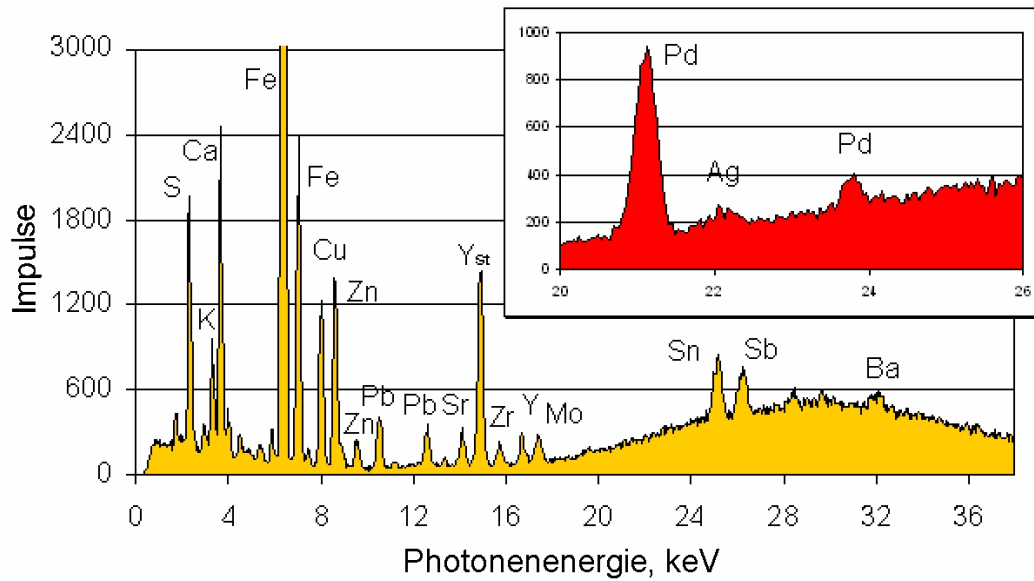
**Abb. 3.11** Einfluss auf die Streuung von Röntgenstrahlen bei Verwendung eines dünnen Vaselinefilms zur besseren Probensammlung im Kaskaden-Impaktor.

Weitere Impaktoren kommen je nach Einsatzgebiet und Probengut für eine Probensammlung für die TXRF auch in Frage. Berichte über den Einsatz von Anderson-Impaktoren, Battelle-Impaktoren, Berner-Impaktoren und Dikotom-Impaktoren [42-47] enthalten wertvolle Information zur Analytik und zum Umweltschutz.

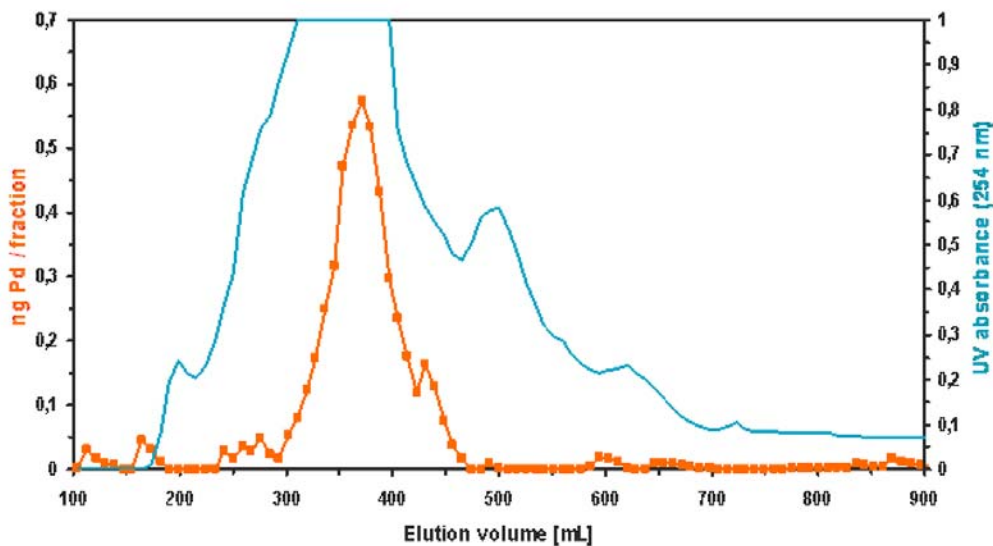
### 3.7 Emission von Partikeln aus Fahrzeugen

Katalysatoren wurden im Fahrzeugbau vor einigen Jahren eingeführt, um die beim Betrieb eines Verbrennungsmotors entstehende Stickoxide und andere unerwünschte, die Umwelt schädigende Gase zu zersetzen. Der Katalysator selbst besteht aus einem keramischen, lammellenförmigen Grundkörper mit einer großen Oberfläche, die mit Edelmetallen beschichtet ist. Die katalytische Wirkung dieser Edelmetalle wird genutzt, um die bei unvollständiger Verbrennung des Kraftstoffes im Motor entstehenden Gasen umzuwandeln. Für die Beschichtung werden die Elemente Platin, Palladium und Rhodium oder Kombinationen aus diesen verwendet. Da die Betriebstemperatur eines solchen Katalysators recht hoch ist, werden kleine Mengen der Edelmetallbeschichtung als feine Partikel emittiert. Das bedeutet, dass die Umwelt mit feinstverteiltem Platin, Rhodium und Palladium in Form von Partikeln belastet wird. Da die emittierten Mengen sehr gering ausfallen, ist eine aktive Sammlung aus der Atmosphäre über Filterung notwendig. Eine weitere Möglichkeit bietet die direkte Staubsammlung an Autobahnen (Leitplanken) oder an Ampelanlagen in städtischen Bereichen [48. 49]. Leider sind die Edelmetallkonzentrationen in diesen Proben so niedrig, dass sie sich einer direkten Analyse entziehen. Für den Nachweis von Platin und Rhodium gibt es eine nicht zu übertreffenden Methode, die Inversvoltammetrie. Sie versagt aber gänzlich für das Element Palladium. Auch andere Methoden weisen starke Schwächen auf, wenn es um den Nachweis von geringen Palladiummengen geht. Die TXRF ist jedoch davon ausgenommen. Ein nicht trivialer Anreicherungsverfahren, speziell für Palladium mit TXRF Nachweis, wurde ausgearbeitet [50]. Auf diesem Wege konnten auch Palladium beladene Partikel untersucht werden. Die Absolutmengen Palladium in Straßenstäuben liegen im  $\text{pg g}^{-1}$  Bereich. In Abb. 3.12 sind TXRF-Spektren von Straßenstaub vor und nach der chemischen Anreicherung von Palladium zu sehen. Der hohe Antimon Gehalt rührt von dem Abrieb der Bremsbeläge her.

Weitere Studien zum Einfluss dieser Edelmetalle auf die Umwelt ergaben zum Teil alarmierende Ergebnisse. Speziell Palladium stellt ein Problem dar. Es ist gebunden an verschiedene hochmolekulare Proteine (Pd-Spezies) in Pflanzen wieder zu finden, und einige dieser Spezies haben einen starken phytotoxischen Charakter, wie aus Giesversuchen hervorgeht [51]. Eine typische Gegenüberstellung von TXRF-Analysen der Pd-Spezies im aufgereinigtem Pflanzenzytosol und die dazu gehörige Chromatographie ist in Abb. 3.13 zu sehen.



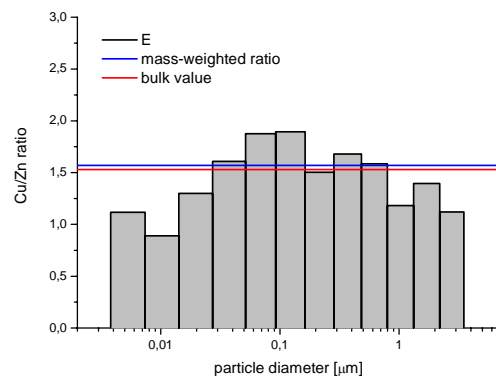
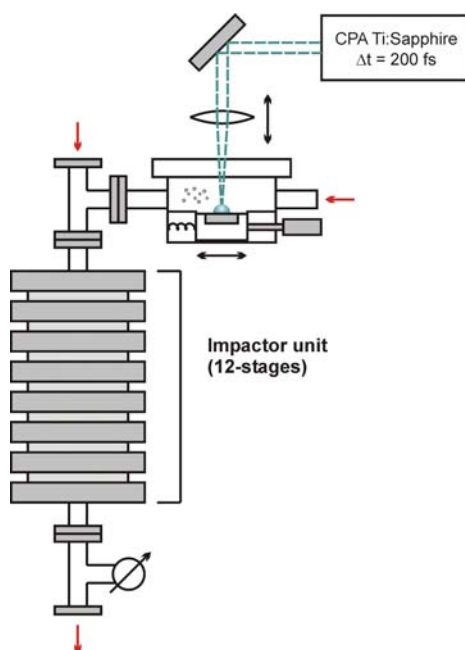
**Abb. 3. 12** TXRF-Spektrum von Straßenstaub nach Aufschluss in  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 20 MPa und 130 °C (ocker) und im Ausschnitt nach Palladium Anreicherung durch Amalgamierung und Abrauchen des Quecksilbers (rot).



**Abb. 3. 13** Pd-Konzentration (orange) in chromatographisch getrennten Fraktionen aus pflanzlichen Zytosol (hellblau). Eine Korrelation zwischen dem Pd-Gehalt und der UV-Extinktion ist unverkennbar.

### 3. 8 Partikelförmige Stoffe durch Laserabtrag

Eine vielversprechende Möglichkeit Material in geeigneter Form zur atom- und molekülspektroskopischen Untersuchung bereit zu stellen, liegt im Abtrag mittels Laserpulsen. Die sogenannte Laserablation wurde anfangs mit ns-Lasern vorgenommen [52, 53]. Im Falle der Atomspektroskopie führten physikalische Aspekte des Abtrages bei diesen relativ langen Pulsdauern zu unerwünschten Missweisungen, d.h. die Analysen spiegeln die Zusammensetzung des Probengutes in nicht ausreichender Form wieder. Elementspezifischer Abtrag, Bildung von Schmelzen, Bildung von großen Partikeln, sowie Redeposition des abgetragenen Materials spielen dabei eine Rolle. Durch den Einsatz von fs-gepulsten Lasern umgeht man diese Probleme, da eine fast vollständige Verdampfung des Probengutes erreicht wird. Mechanismen dieser Wechselwirkung zwischen Festkörper und der Bestrahlung mit hohen Energien eines kurzen Laserpulses sind bekannt [54, 55]. Das durch Ablation erzeugte Aerosol ist, um Abtragsmechanismen und Transportprobleme beim notwendigen Transport zum atomspektroskopischen Nachweisgerät zu untersuchen, mittels eines Impaktors fraktioniert und gesammelt worden (Abb 3.14). Die einzelnen Fraktionen sind mittels TXRF untersucht worden [56, 57]. Eine ungleichmäßige Elementverteilung wurde von Fraktion zu Fraktion ermittelt, die Summe aller Fraktionen spiegelt jedoch die Probenzusammensetzung wieder (Abb. 3.15). Dieser Befund konnte für einen Probenabtrag mittels ns-Laserpulsen nicht erreicht werden.

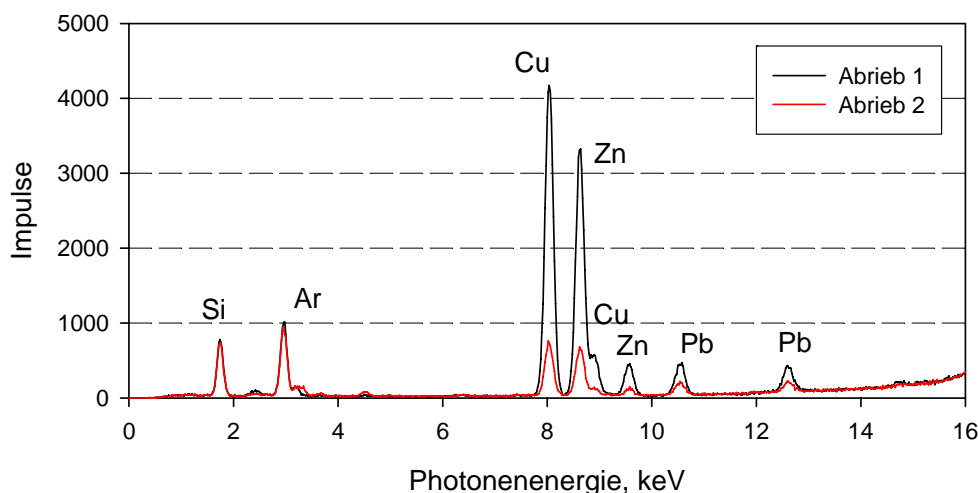


**Abb. 3.15** Zusammensetzung der Partikel nach fs-Laserabtrag einer Messingprobe

**Abb. 3.14** Schematischer Aufbau zur Erzeugung einer größenabhängigen Partikelsammlung nach Laserabtrag.

### 3.9 Ungeeignete Probenahme durch Abrieb

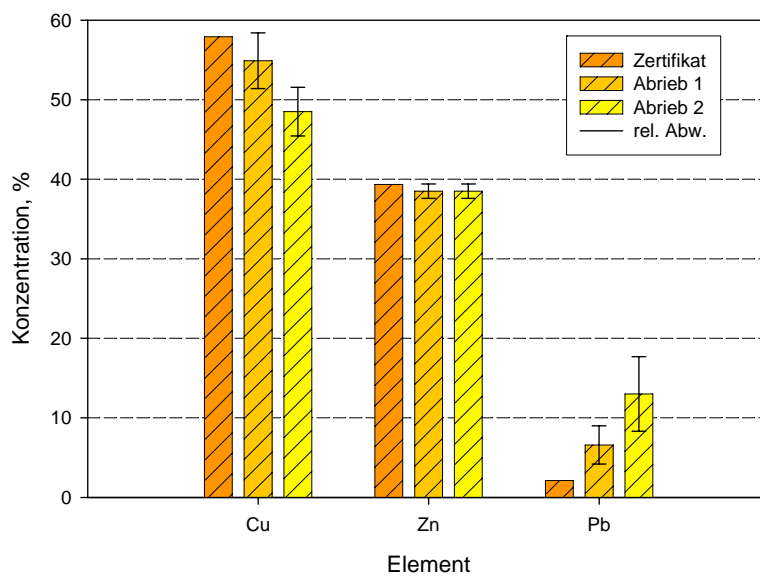
Metallische Proben verursachen die größten Probleme bei der TXRF Analyse. Mit nur 2 nm Schichtdicke als oberer Grenze, wie sich aus den Berechnungen für eine matrixeffektfreie Analyse ergibt, liegen die meisten metallischen Proben darüber. Eine frappierend einfache Lösung des Problems könnte das einfache Abreiben der metallischen Probe auf den Probenträger sein. Leider erwies sich der Abrieb als nicht repräsentativ für die Zusammensetzung der zu untersuchenden Materialien. Abgesehen von einer starken Streuung der Messwerte durch unterschiedlichen Abtrag beim Reiben, ist das Abriebverhalten der Legierungspartner eines Mischwerkstoffes nicht gleich. So erhält man immer einen Überbefund an Blei, wenn man Bronze oder Messing abreibt (vgl. Abb. 3.16). Dafür erhält man einen Minderbefund bei den restlichen Legierungspartnern. Ganz extremes Verhalten beobachtet man bei Edelstählen und bei Legierungen, die Refraktärmetalle enthalten. Der Befund des ungleichmäßigen Abriebs ist auf die unterschiedliche Härte der verschiedenen Phasen, die in Legierungen vorkommen, zurückzuführen. Nicht nur mangelnde Präzision, sondern auch mangelnde Richtigkeit kennzeichnet diese Art von Probenahme. Sie ist nur als eine Behelfsmöglichkeit mit starken Einschränkungen zur qualitativen Charakterisierung von Metallen anzusehen, obwohl sie die geforderten Materialdicken/mengen für eine matrixeffektfreie Analyse mittels TXRF liefert.



**Abb. 3.16** Zweimaliger direkter Abrieb von ein und derselben Messingprobe auf Quarzglas. Beispiel einer ungeeigneten Probenahme für die TXRF. Sowohl Wiederholbarkeit als auch Richtigkeit der Analyse sind nach dieser Art und Weise der Probenahme unzureichend.



Quantitative Analysen eines Standardreferenzmaterials nach zweimaligem Abrieb auf saubere TXRF-Quarzglasprobenträger mit Fehlerbalken, die der Zählstatistik entsprechen, sind in Abb. 3.17 den zertifizierten Werten gegenübergestellt. Bei zwei von drei aufgeführten Elementen genügen die Werte der Analysen nicht der Erwartung und den Anforderungen einer modernen analytischen Methode.



**Abb 3.17** Gegenüberstellung der durch TXRF-Analysen nach Abrieb einer zertifizierten Legierung erhaltenen Werte mit den Zertifikatswerten. Nur die Analyse des Elements Zink genügt dem Zertifikat.

### 3. 10 Partikelförmige Pigmente

Schon in der fernen Vergangenheit, als der Mensch sich in Höhlen aufhielt, fand er Gefallen an Farben, am Malen und an der Darstellung seines Alltages. Die wunderbaren Höhlenmalereien, die weltweit auf Felsen gebannt Jahrtausende überdauert haben, sind ein Zeugnis dafür. Die Pigmente, die der Mensch damals verwendet hat, fand er in seiner unmittelbaren Umgebung. Noch heute verwenden wir solche ‚Bunten Erden‘, die meist als Ocker bezeichnet werden, und die z. B. im Roussillon in der Provence in Südfrankreich vorkommen.

Eine Vielzahl von Pigmenten, die in Künstlerfarben verwendet werden, liegt als feiner partikelförmiger Stoff in den Malmitteln vor. Die Korngröße solcher Pigmentkörnchen ist strikt an die Wellenlänge des sichtbaren Lichts gebunden. So können diese Stoffe nicht beliebig fein gemahlen werden, da sonst die Substanzen nicht mehr bunt wirken. Aus diesem Grunde findet man kaum Pigmentkörner mit Durchmessern unter 500 nm. Größere Teilchen bis zu einigen hundert  $\mu\text{m}$  im Durchmesser kommen durchaus vor. Sie sind nicht selten in Farben für Wandmalereien anzutreffen und häufig in historischen Malfarben vorhanden. Industriell gefertigte moderne Pigmente unterliegen einer strengen Qualitätskontrolle, sind recht fein gemahlen und enthalten kaum grobe Stücke.

Die Korngröße richtet sich auch nach dem jeweiligen Pigment, da einige schon im unteren  $\mu\text{m}$ -Bereich bereits keine Farbe zeigen. Andere verlieren beim Vermengen mit Wachsen, Ölen oder anderen Bindmitteln, Lösungsmittel oder Zusatzstoffen schnell ihre Farbe. Die Klasse der anorganischen Pigmentpartikel wird, je nach Gesichtspunkt, in verschiedene Untergruppen aufgeteilt. In der Regel werden Pigmente nach ihrer Farbe sortiert. Weitere Sortierkriterien betreffen die Toxizität der Verbindung, die Lichtechtheit oder ihre Mischbarkeit mit verschiedenen Bindemitteln. Eine kleine Übersicht nach Farben sortierter anorganischer Pigmente ist in Tabelle 3.5 wiedergegeben.

Eine Vielzahl von anorganischen Pigmenten können anhand von einem, zwei oder drei Schlüsselementen sicher mit Röntgenspektroskopie charakterisiert werden[58-65]. Auch Mischungen lassen sich in ihre Komponenten zerlegen.

**Tabelle 3.5** Einige anorganische Pigmente nach Farben sortiert [14]

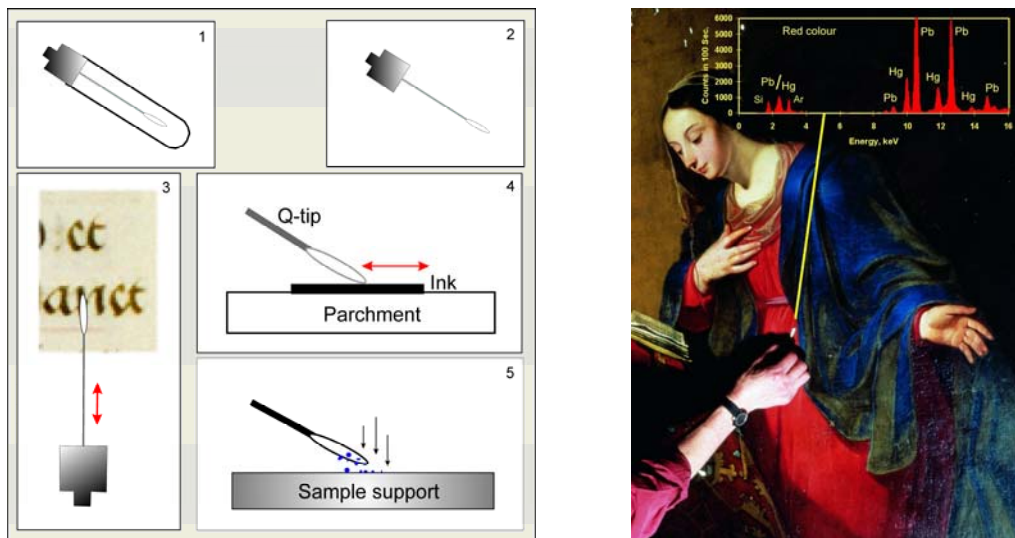
<b>White Pigments</b>		<b>Green Pigments</b>	
Antimony white	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	Basic copper sulfate	$\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z$
Lithopone	$\text{ZnO} + \text{BaSO}_4$	Chromium oxide	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
Permanent white	$\text{BaSO}_4$	Chrysocolla	$\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Titanium white	$\text{TiO}_2$	Cobalt green	$\text{CoO} \cdot 5\text{ZnO}$
White lead	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Emerald green	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$
Zinc white	$\text{ZnO}$	Guignet green	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$
Zirconium oxide	$\text{ZrO}_2$	Malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Chalk	$\text{CaCO}_3$	Verdigris	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot$
$n\text{Cu}(\text{OH})_2$			
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
<b>Yellow Pigments</b>		<b>Blue Pigments</b>	
Auripigmentum	$\text{As}_2\text{S}_3$	Azurite	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Cadmium yellow	$\text{CdS}$	Cerulean blue	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$
Chrome yellow	$2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$	Cobalt blue	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Cobalt yellow	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	Cobalt violet	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
Lead-tin yellow	$\text{Pb}_2\text{SnO}_4/\text{PbSn}_2\text{SiO}_7$	Egyptian blue	$\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$
Massicot	$\text{PbO}$	Manganese blue	$\text{BaSO}_4 \cdot \text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$
Naples yellow	$\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2/\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$	Prussian blue	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
Strontium yellow	$\text{SrCrO}_4$	Smalt (Co-glass)	$(\text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{CoO})$
Titanium yellow	$\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2$	Ultramarine	$\text{Na}_{8..10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2..4}$
Yellow ochre	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (20% ... 70%)		
Zinc yellow	$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
<b>Red Pigments</b>		<b>Black Pigments</b>	
Cadmium red	$\text{CdS} + \text{CdSe}$	Antimony black	$\text{Sb}_2\text{O}_3$
Cadmium vermilion	$\text{CdS} + \text{HgS}$	Black iron oxide	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
Chrome red	$\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$	Carbon black	$\text{C}$ (95%)
Molybdate red	$7\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$	Cobalt black	$\text{CoO}$
Realgar	$\text{As}_2\text{S}_3$	Ivory black	$\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Red lead	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	Manganese oxide	$\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$
Red ochre	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (up to 90%)		
Vermilion	$\text{HgS}$		

Auch klare Lacke enthalten anorganische Pigmente [66, 67]. Sie dienen als Sikkative zur Verseifung von trocknenden Ölen einerseits und als farbgebendes Element andererseits [68]. Ihre größte Verbreitung findet man im Bereich der Lacke für Holzmöbel, die prominenteste Anwendung der Lacke ist im Bereich des Musikinstrumentebaus anzutreffen.

Partikelförmige Pigmente sind meist in einem Bindemittel, einem Trägermaterial oder in einer Suspension erhältlich. Nach ihrer Verwendung findet man sie als Farbauftrag in Bildern, Buchmalereien, polychromen Skulpturen, auf Möbeln, Wänden, Gebäuden, auf Masken, Musikinstrumenten und dergleichen mehr.

Viele farbige Objekte lassen sich nicht ohne weiteres *in-situ* analysieren. Eine schonende Probenahme ist, sofern man die Farbe des Objekts an Hand der in ihr enthaltenen Pigmente charakterisieren möchte, unumgänglich. Die Probenahme orientiert sich am Objekt aus und fällt sehr unterschiedlich aus. Für Gemälde,

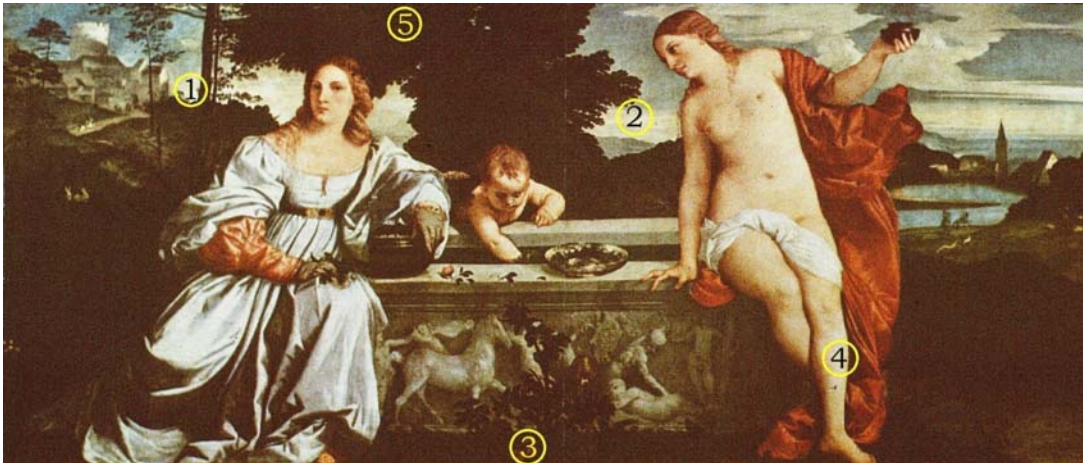
Buchmalereien, Tinten und Tuschen wurde ein einfaches Verfahren ausgearbeitet. Die Probenahme erfolgt an einer sauberen, nicht lackierten Stelle mit einem Wattestäbchen. Eine  $\mu\text{g}$ -große Menge wird vorsichtig mit dem Wattestäbchen abgerieben, das Wattestäbchen staubfrei verpackt und im Labor untersucht [59, 62-64, 14]. Die Vorgehensweise ist in Abb. 3.18 (links) schematisch dargestellt. Die Probenahme am Gemälde ‚Die Verkündigung‘ von Van Den Heuvel wird in Abb. 3.18 gezeigt.



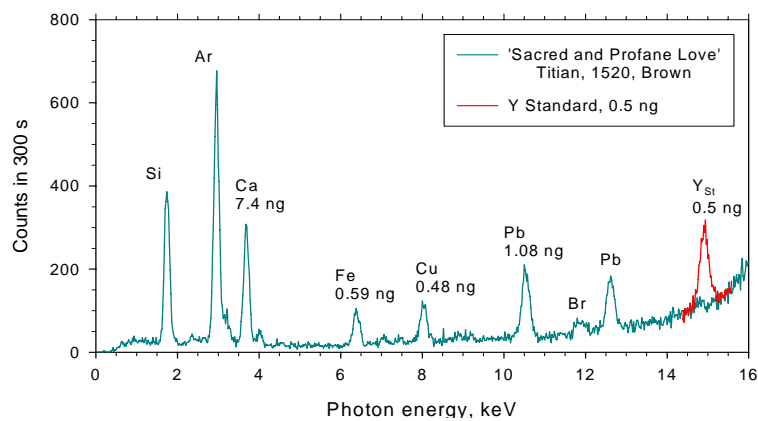
**Abb. 3.18** Probenahme mit einem Wattestäbchen und Probenvorbereitung auf einem TXRF-Probenträger (links) [14] und Probenahme am Gemälde ‚Die Verkündigung‘ von Van Den Heuvel (rechts) [59].

In vielen alten Gemälden findet man braunes bis dunkelgraues Laubwerk. Eines der berühmtesten Bilder in denen alles Laub dunkel und schwer erscheint, ist das Gemälde ‚Weltliche und Himmlische Liebe‘ von Tizian 1520 auf Leinwand gemalt, das sich in der Galleria Borghese, Rom befindet (Abb. 3.19) Die TXRF-Analysen der äußerst sparsamen Probenahme während Restaurierungsarbeiten ergaben für das Laub und Pflanzengrün Kupfer als Schlüsselement für das verwendete Pigment. Nach unserem heutigen Wissen wurde ein ungeeignetes Pigment verwendet, welches im Laufe der Jahrzehnte eine chemischen Umwandlung von einem leuchtenden Grün zu einem dunklen Braun in der Umgebung von Ölen und Wachsen vollzieht. So wandelt sich z.B. Kupferacetat, Verdigris oder Kupferresinat in Gegenwart von trocknenden Ölen unter Einwirkung von UV-Strahlung in dunkle unansehnliche Farben um. Es ist stark

anzunehmen, dass im Gemälde von Tizian ursprünglich leuchtende Grüns die Baume und Pflanzen erstrahlen ließen.



**Abb. 3.19** 'Himmlische und irdische Liebe' Tizian 1515/16, Galeria Borghese, Rom [64].



**Abb. 3.20** TXRF-Spektrum einer braunen Farbe (3) in Abb. 3.19. Angaben der Absolutmengen in ng nach Zugabe von 0,5 ng Yttrium errechnet.

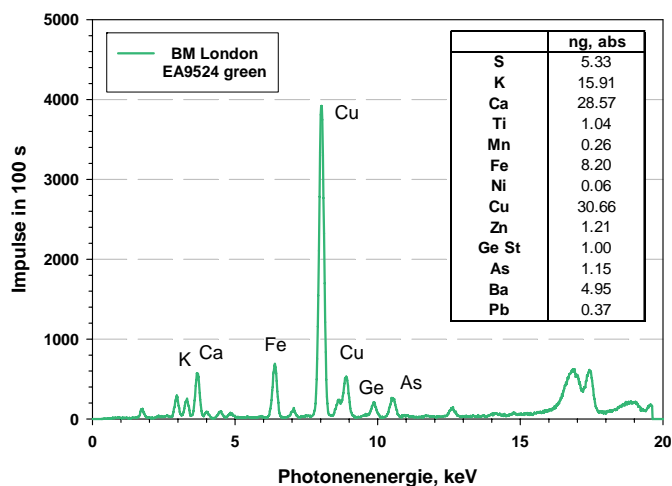
### 3. 11 Polychrome Skulpturen

Ein weites Feld mit vielen offenen Fragen zur Datierung und Herstellung, zu Farben- und Pigmentverwendung, und damit verbunden zu Handelswegen, Märkten und Vertrieb von Waren ist an die Analyse von bemalten oder kolorierten Objekten gekoppelt. So z.B. die Frage einer Sortierung von polychromen Bootsmodellen (Abb. 3.21), die im Alten Ägypten als Grabbeigabe zu finden sind. Viele dieser Objekte kamen auf nicht nachvollziehbaren Wegen nach Europa, wo sie von Museen angekauft wurden, um dort Ausstellungen aufzubessern. Leider werden diese Objekte aus kunsthistorischer Sicht sehr oft ohne Angaben zu Fundstädten zeitlich eingeordnet. Sicher datierte Exponate mit bekanntem Fundort aus Ausstellungen des ‚Ägyptisches Museum Berlin‘ und des ‚British Museum‘ in London wurden mit unbekanntem Objekten anhand der TXRF-Analysen der verwendeten Pigmente verglichen [69].



**Abb. 3.21** Ägyptisches Bootsmodell, Grabbeigabe aus der Zeit des Mittleren Reiches (2134-1782 v.Ch.). Objekt Nr. EA9542 British Museum, London.

**Abb. 3.22** TXRF-Spektrum des grünen Boottrumpfes mit quantitativen Angaben zu den detektierten Elementen.



### 3. 12 Tinten und Buchmalereien

Einen großen Vorteil bietet die TXRF-Analyse in Kombination mit der extrem kleinen Probenahme durch ein Wattestäbchen bestehend aus einer Stahlnadel mit Watteumwicklung für feine, filigrane Gemälde, Zeichnungen und für Buchmalereien und Tinten. Diese Vorteile wurden zur Pigmentcharakterisierung, zur Ähnlichkeitsuntersuchung von Farben in Miniaturen und zur Analyse von Eisengallustinten in Flämischen Handschriften aus dem auslaufenden Mittelalter (um 1500 n.Ch.) genutzt [70-74].

Das im Museum ‚Meyer van den Berg‘ aufbewahrte Flämische Stundenbuch, ursprünglich für König Manuel I. aus Portugal vorgesehen, wurde neu gebunden. Die letzte Bindung um 1930 war zu stramm ausgefallen und der Foliant ließ sich nur etwa 15° öffnen. Die Gelegenheit nutzten Kunsthistoriker um das Werk vollständig fotografisch zu dokumentieren und um Unklarheiten durch spektroskopische Analysen zu beseitigen. Unter anderen konnten Ähnlichkeiten im Malstil durch Pigmentanalysen bestätigt werden und so die Mitwirkung eines Tafelmalers bestätigt werden. Die von ihm verwendeten Farben entsprechen nicht den gängigen Farben der Miniaturisten, die solche Werke verzierten. Ebenso konnte das Geheimnis der Tunika des Davids in der Darstellung ‚David und Goliath‘ geklärt werden. Das einmalige Orange (Abb. 3.23), in der von hell nach dunkel verlaufenden Farbe der Tunika, gab lange Zeit Rätsel auf. Es konnte gezeigt werden, dass es sich um Mennige handelt, welches nur durch Kalzinieren von Bleiweiß in einem solchen Farbumfang erhalten werden kann.



**Abb. 3.23** Breviarium Meyer van den Berg, David und Goliath, f° 20v.

Leider dunkeln diese Bleioxide im Laufe der Zeit bei Lichteinwirkung stark nach, so dass eine einheitlich dunkelrot gefärbte Fläche übrig bleibt. Im Falle der Tunika blieb der ursprüngliche Farbverlauf erhalten, da der Foliant nicht häufig dem Licht ausgesetzt wurde. Darüber hinaus konnte in den braunen Farbtönen metallisches Gold nachgewiesen werden, eine bekannte Möglichkeit, Reste von Blattgold zur Veredelung von kostbaren Farben zu verwenden.

Aus der Sammlung ‚Raphael de Mercatellis‘ der Universitätsbibliothek Gent, Belgien, die 23 Folianten der rund 40 Folianten des damaligen Abtes Raphael de Mercatellis umfasst, wurden nebst einer Vielzahl von Pigmenten Eisengallustinten untersucht, um Aufschluss über die Schreibweise und Machart der Folianten zu erhalten. Naturwissenschaftliche Methoden sollten, unabhängig von den kunstgeschichtlichen und grafologischen Erkenntnissen, eine mögliche zeitliche Folge des Schreibens und des Entstehens eines Werkes aufzeigen.

Raphael de Mercatellis war ein Büchernarr, einer, der nur Handschriften sammelte, obwohl zu seinen Lebzeiten schon einige gedruckte Standardwerke erhältlich waren. Es ging sogar so weit, dass er gedruckte Werke nach 1500, also lange nach Gutenbergs ersten Buchdruck, von Hand geschrieben für seine Sammlung kopieren ließ und dabei das Vermögen der Abtei einsetzte. Zur Art und Weise wie die Folianten entstanden sind, ist leider nichts überliefert. Man findet lediglich hier und da einen Kaufeintrag in den Folianten, den sogenannten Kolophon. Dieser besagt aber nur, dass der Foliant vor diesem Datum fertig gestellt wurde.

Die Handschrift HS3 der Sammlung besteht aus drei einzelnen Folianten. Das erste Buch ist so dick wie die Bücher zwei und drei zusammen. Aus kunsthistorischer Sicht gibt es Anhaltspunkte, dass die Bücher zeitlich nicht nacheinander entstanden sind, sondern in einem ökonomischen Mischprozess. Eine typische Seite für die im Flämischen Stil gehaltenen Werke der Sammlung ist in Abbildung 3.24 wiedergegeben. Die HS3 enthält den Kolophon im zweiten Buch.

Ein TXRF-Spektrum einer Eisengallustinte ist in Abbildung 3.26 zu sehen. Auffällig ist der hohe Zink Anteil, nach heutiger Sicht eine typische Flämische Eisengallustinte mit geringer Tendenz zur Korrosion der Unterlagen (Papier, Pergament). Anhand solcher Spektren wurde der Versuch unternommen, eine Chronologie in den drei Büchern zu finden. Pro Buch wurden mindestens 25 verschiedene Seiten beprobt. Dabei wurde immer derselbe Buchstabe genommen und nach der TXRF-Analyse einer statistischen multivariaten Auswertung (Abb. 3.27) unterzogen.



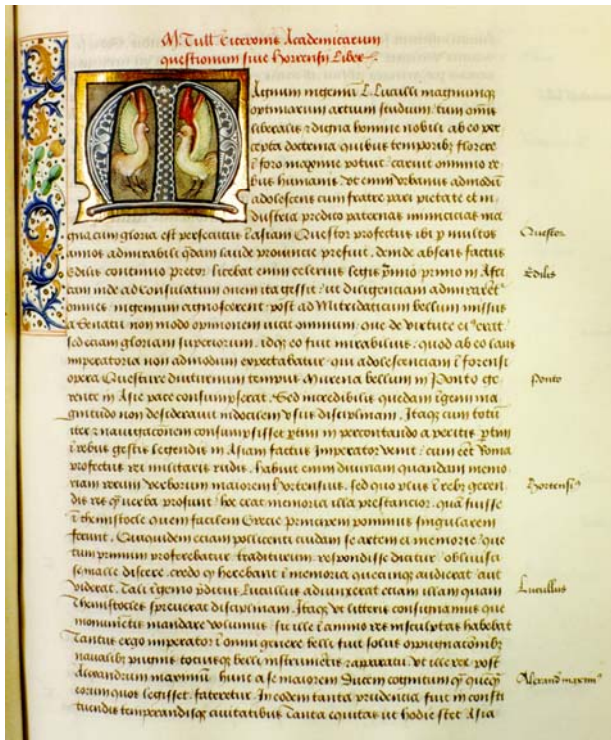


Abb. 3.24 Seite aus HS3, aus der Sammlung Raphael de Mercatellis, Gent, Universitätsbibliothek, Belgien.

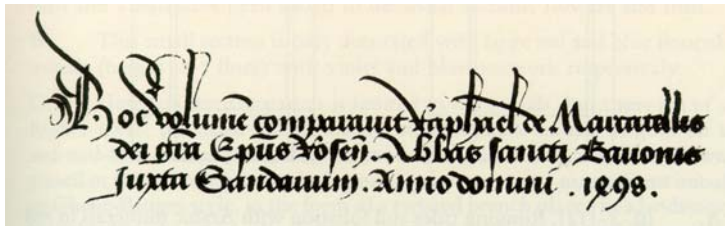


Abb. 3.25 Kolophon aus HS3 Buch II, 1; Kaufeintrag von 1498.

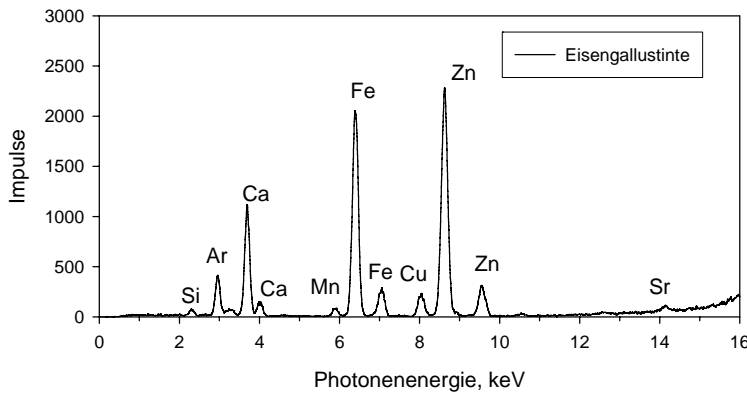
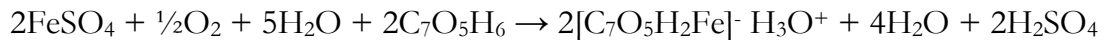


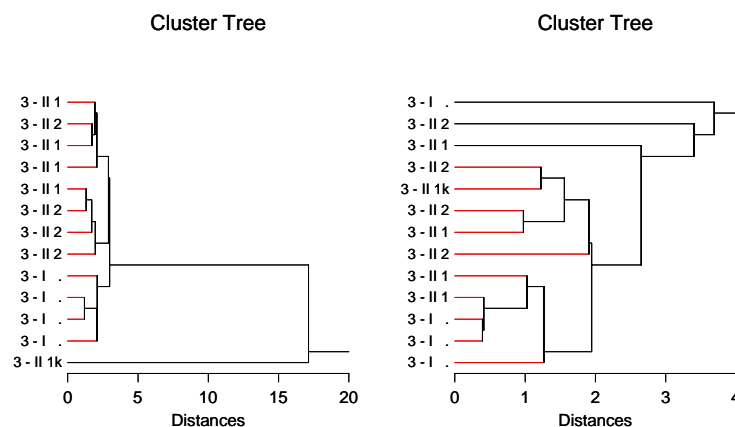
Abb. 3.26 TXRF-Spektrum einer Eisengallustinte aus HS3.

Die Chemie der anfangs durchsichtigen Tinte ist wohlbekannt. In einem Diffusionsprozess, einer Oxidation und einer komplexen Bindung zwischen Schreibunterlage und Tinte entstehen die später dunkelbraun bis schwarz erscheinenden Tinten. Sie sind, durch ihre Bindung zur Unterlage und durch die sehr schlechte Löslichkeit des Endproduktes, fälschungssicher und werden heute zur Unterzeichnung von Staatsverträgen verwendet.



In dieser wesentlichen Formel [75] reagiert Eisensulfat mit Luftsauerstoff, Wasser und Tannin zu Eisentannat, Wasser und Schwefelsäure. Hier offenbart sich der korrosive Charakter der Tinte. Im Falle einer Pergamentunterlage ist es unproblematisch, denn dort regiert die Schwefelsäure mit Calcium zu Calciumsulfat, Gips, und wird deaktiviert. Bei einer Papierunterlage ‚frist‘ die Schwefelsäure sich durch die Zellulose und zerstört das Schriftstück, wenn keine Entsäuerung vorgenommen wird.

Das Ergebnis der Untersuchung der Tinten von HS3 spricht in erster Näherung für eine zeitliche Folge im Sinne von „vom Anfang bis zum Ende durchgeschrieben“ (Abb. 3.27 links). Da die Signalhöhen im Spektrum (Abb. 3.26) nicht das reale Verhältnis der Elemente wiedergeben, bemerkt man den außer ordentlich hohen Calciumanteil nicht. Calcium gehört aber nicht zu Tinte, sondern zum darunter liegenden Pergament. Eliminiert man 25% des Calciums aus jedem Spektrum und rechnet neu, so geht die vorhergehende Ordnung verloren (Abb. 3.27 rechts), sogar der Kolophon, der in der ersten Auswertung als völlig verschieden erkannt wurde, lässt sich problemlos einreihen. Gibt es keine Ordnung mehr? War die Ordnung eine, die das Pergament betraf?



**Abb. 3.27**

Hierarchical Clusters zu Eisengallustinten in Flämischen Handschriften.

### 3. 13 Historische Lacke

Lacke bestehen zu einem Großteil aus organischen Substanzen, die gemischt und verkocht werden, um mit einem schützenden aber auch ästhetisch ansprechenden Überzug, dem Objekt einen besonderen Ausdruck zu verleihen. Diese Mischungen wurden in der Vergangenheit aus natürlichen Produkten, Rohstoffen und Mixturen hergestellt. Eine gesicherte Herkunft, eine garantierte Zusammensetzung oder ein reines Produkt gab es im heutigen Sinne einer Qualitätskontrolle nicht. Man begnügte sich mit den Händlerangaben und vertraute den Rohstoffen, sofern sie ein brauchbares Endprodukt ergaben. Auch einen kleinen Anteil an anorganischen Beimengungen findet man in solchen Lacken. Meistens handelt es sich um Pigmente oder um Sikkative (Metallsalze die das Trocknen einiger Öle ermöglicht oder beschleunigt), die beim Verkochen laut historischen Rezepten in großen Mengen hinzugegeben werden, aber nur in geringen Mengen im Endprodukt wieder zu finden sind.

Im Vordergrund steht hier das ungelüftete Geheimnis (falls es jemals eins gewesen ist) der alten italienischen Geigenbauer Amati, Stradivari, Guarneri, Goffriller, Guadagnini und vieler anderer mehr. Gibt es ein Elementmuster das spezifisch für solche Geigenlacke ist? Gibt es deutliche Unterschiede zu Geigenbauern aus anderen Regionen, wie z. B. aus England, Deutschland oder Frankreich?

Lacke lassen sich in ähnlicher Art und Weise wie auch Pigmente in Mal Farben mittels TXRF untersuchen. Kleine Lackschuppen, die mit Hilfe eines Skalpell entnommen wurden, werden direkt ohne jegliche Probenvorbereitung analysiert. Ihre Größe und Masse ist nicht ausreichend, um eine vertrauenswürdige Wägung durchzuführen, so dass nur eine halbquantitative Aussage über die anorganische Zusammensetzung möglich ist. Dennoch ist es möglich, eine Vielzahl von Informationen auf diese Art und Weise zu sammeln, die dann einen wertvollen Beitrag zum Verständnis der historischen Lacke beisteuert [66-68]. Auch Retuschen, Ergänzungen oder Abformungen mit modernen Polymermassen können zuverlässig erkannt werden [76-78]. Falls die Lackflitter groß genug sind und eine sichere Wägung möglich ist, können mittels eines Mikro-Aufschlusses sogar quantitative Ergebnisse erreicht werden [79]. Einige Beispiele für Analysen von historischen Lacken folgen.

Bei einem Cello von Maugin, Frankreich, bestanden berechtigte Zweifel an der Originalität der Schnecke (Abb. 3.28) und des Halses. Die Abweichungen im Farbton ließen zwei verschiedene Lacke vermuten. Die Analyse von jeweils zwei winzigen Proben aus dem Bereich der Wirbelkastens und der Zarge des

Instrumentes räumten jeden Zweifel beiseite. Die halbquantitative Auswertung der aufgezeichneten Spektren belegt es (Tabelle 3.6).



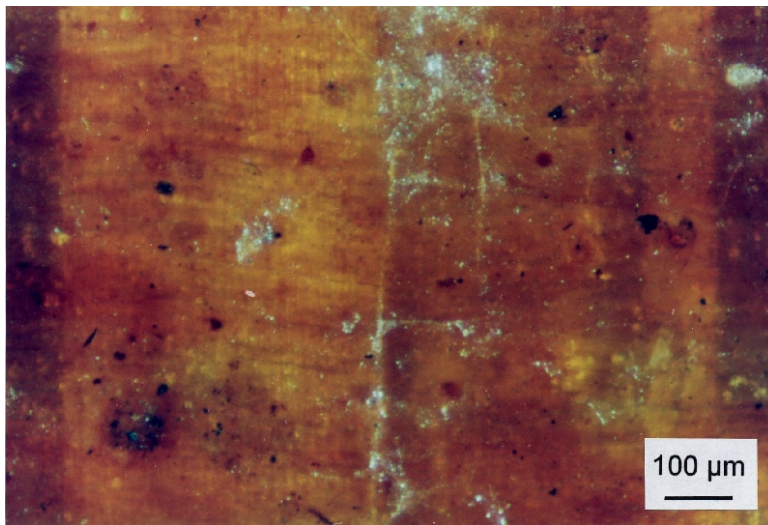
Tabelle 3.6 Zusammensetzung von zwei Lackproben im Vergleich

	Schnecke % rel	Zarge % rel
<b>S</b>	13,4	8,4
<b>Cl</b>	16,0	20,7
<b>K</b>	30,1	29,7
<b>Ca</b>	24,3	22,0
<b>Ti</b>	1,3	0,8
<b>Mn</b>	0,2	0,5
<b>Fe</b>	6,2	11,0
<b>Ni</b>	0,5	0,1
<b>Cu</b>	1,4	0,5
<b>Zn</b>	1,8	2,0
<b>As</b>	3,7	3,8
<b>Ag</b>	0,5	-
<b>Pb</b>	0,7	0,5

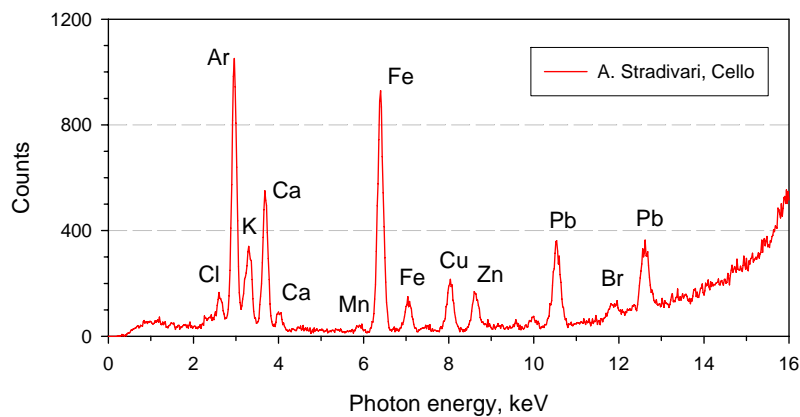
**Abb. 3.28** Schnecke und Wirbelkasten eines Cellos aus dem 19.Jh von Maugin in Paris hergestellt

Darüber hinaus gehende Erkenntnisse ergab die Analyse einer Geige von Th. & S. Thomson, ca. 1780 aus London aus. Der Vergleich einer Originallackprobe vom Boden der Geige und von der Schnecke lässt ohne Zweifel eine Retusche mit einem modernen chromhaltigen Pigment erkennen. Dem Geigenbauer, der das wertvolle Instrument ausgebessert hat, ist es nicht gelungen einen ‚historischen‘ Lack nachzuempfinden, der nur durch die Verkochung und Zubereitung einen sehr hellen gelben Farbton hervor gebracht hätte, sondern es ließ ihn in den modernen Farbkasten greifen und die Retusche mit einem für das Instrument nicht zeitgemäßen Pigment vornehmen. Diese Praxis scheint, bis auf wenige Ausnahmen, zur Regel geworden sein. Ein Vorteil solcher Retuschen ist, dass sie sich jederzeit leicht nachweisen lassen.

Antonio Stradivari (1644-1737), neben Giuseppe Antonio Guarneri (del Gesu, 1687-1743), wohl der berühmteste Geigenbauer aller Zeiten, hat im Alter nicht mehr so sorgfältig gearbeitet, wie es in jungen Jahren der Fall war. Abbildung 3.29 zeigt die Zarge eines späten Cellos. Mehrere mineralische Einschlüsse sind unter dem Lack erkennbar, ein Zustand der nur vom ästhetischen Standpunkt aus zu bemängeln wäre. Das Instrument ist, wie nicht anders zu erwarten, klanglich und auch von der Lackqualität (Farbe, Härte, Glanz) her, meisterhaft. Das Spektrum des Lackes ist in Abb. 3.30 wiedergegeben.



**Abb. 3.29** Ausschnitt der Zarge eines späten Cellos von Antonio Stradivari.



**Abb. 3.30** TXRF-Spektrum des rund 300 Jahre alten Stradivari Lackes von Abb. 3.29. Ein typisches Elementmuster, ausgewogen in der Elementverteilung, zeugt von der gekonnten Zubereitung. Es gibt keinen Überschuss an Sikkativen (Blei, Mangan, Calcium) und keine dramatische Pigmentzugabe (Eisen, Blei, Arsen) [78].

## 4.1 Zusammenfassung

Totalreflexion von Röntgenstrahlen ist an planen glatten Oberflächen möglich. Bei ausreichender Kohärenzlänge der Primärstrahlung bildet sich in unmittelbarer Nähe der Oberfläche ein Feld von stehenden Wellen aus und ein geringer Anteil dringt als evaneszente Welle in das Material ein. Als Verfahren ist sie seit 1971 im Dienste der spektroskopischen Elementanalyse und der Oberflächenanalyse unter dem Namen Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz (TXRF) im Einsatz. In der typischen Anwendung werden Analysen von Residuen nach dem Eintrocknen von Flüssigkeiten durchgeführt. Die wesentlichen Vorteile der TXRF gegenüber der herkömmlichen Röntgenfluoreszenz-Analyse sind:

- i) eine drastische Reduktion des spektralen Untergrundes, dadurch ein absolutes Nachweisvermögen bis in den  $1 \cdot 10^{-12}$ g-Bereich,
- ii) bei dünnen Proben ist eine lineare Kalibrierung möglich, Matrixeffekte durch Sekundäranregung und Absorptionseffekte können vernachlässigt werden,
- iii) simultaner quantitativer Multielement-Nachweis mit interner Eielement-Quantifizierung. Diese Kriterien machen die Methode attraktiv. Sie ist zudem schnell und zuverlässig.

In dieser Arbeit wurde insbesondere der Einsatz der TXRF für partikelförmige Substanzen beschrieben. Vorteile, Einschränkungen und Besonderheiten des Verfahrens werden nach Berechnung der Fluoreszenzausbeute unter variablem streifenden Einfall der Primärstrahlung, der sog. X-ray Standing Waves (XSW) Methode, an einzelnen Partikelklassen im stehenden Wellenfeld vorgestellt. Speziell werden die Grenzen in Bezug auf Größe und Größenverteilung der Partikel diskutiert. Neben der bekannten oberen Grenze, die in Abhängigkeit von der Probenmaterialbeschaffenheit und Menge, eine noch von Matrixeffekten freie Analyse beschreibt, wird die, in der Natur der Dinge liegende untere Grenze berechnet. Unterhalb einer gewissen Partikelgröße, werden kleine Partikel nicht mehr optimal zur Röntgenfluoreszenz angeregt. Minderbefunde oder Missweisungen bei einer größenklassierten Angabe sind die Folgen.

An Beispielen zur Charakterisierung von Nanopartikeln, die auf Silicium-Wafer präpariert wurden, werden mit Hilfe von Synchrotronstrahlung XSW-Spektren aufgezeichnet und mit Modellrechnungen und mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen verglichen.

Darüber hinaus wurde eine Reihe von Beispielen zur TXRF an partikelförmigen Stoffen aus Umwelt, Medizin und Kunst zur Illustration der Vielseitigkeit des Verfahrens vorgestellt.

## 4.2 Ausblick

Die Möglichkeit, kleinste Partikel verbrauchs- und oft auch zerstörungsfrei mittels TXRF bzw. XSW zu charakterisieren, stellt nur den Anfang einer ganzen Reihe von Möglichkeiten dar. Gelingt es, die für das Verfahren notwendige Probenvorbereitung, monodisperse Partikel mit einer geringen Flächenbedeckung auf einen geeigneten Reflektor zu fixieren, so sollte es möglich sein, weit mehr als die in dieser Arbeit skizzierten Merkmale solcher Nanopartikel zu erfassen. Man denke nur an die Möglichkeit Bindungsformen durch die Erfassung von Linienverschiebungen im Röntgenspektrum, die durch Übergänge in denen die Schalen der Bindungselektronen mit einbezogen werden, aufzuzeichnen. Der Nachweis könnte mit einem hochauflösenden wellenlängendispersiven Spektrometer [80] erfolgen. Es sollte sogar möglich sein, einen Gradienten in der Zusammensetzung solcher Partikel zu erfassen. Oxidationsbedingte Unterschiede zwischen dem inneren Kern und der Oberfläche oder die Homogenitäten von Nanopartikeln von Legierungen könnten untersucht werden. Um diesen Möglichkeiten nachzugehen, ist eine Röntgenquelle mit hoher Intensität und ausreichender Kohärenz zwingend notwendig.

## 5.1 Bücher

- B1. Eugene P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York – London, Second Edition, 1975.
- B2. M Born und E. Wolf. Principles of Optics, Pergamon, Oxford, 5th Edition, 1975.
- B3. R. Klockenkämper, Total Reflection X-Ray Fluorescence, Wiley & Sons Inc. New York, 1997.
- B4. Römpp Chemisches Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York, 1993.
- B5. M. Tolan. X-Ray Scattering from soft Matter Thin Films. Springer Berlin, Tracts in Modern Physics Vol. 148, 2003.

## 5.2 Literatur

- 1. H. A. Compton. The total reflection of X-rays. Philos. Mag. **45**, 270 (1923) 1121-1131.
- 2. Y. Yoneda, T. Horiuchi. Optical Flats for the Use in X-ray Spectrochemical Microanalysis. Rev. Sci. Instrum. **42** (1971) 1069-1070.
- 3. P. Wobrauschek, H. Aiginger. Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometric Determination of Elements in Nanogram Amounts. Anal. Chem. **47** (1975) 852-855.
- 4. J. Knoth, H. Schwenke. An X-Ray Fluorescence Spectrometer with Totally Reflecting Sample Support for Trace Analysis at the ppb Level. Fresenius Z. Anal. Chem. **29** (1978) 200-204.
- 5. J. Knoth, H. Schwenke. A New totally Reflecting X-Ray Fluorescence Spectrometer with Detection Limits below  $10^{-11}$ g. Fresenius Z. Anal. Chem. **301** (1980) 7-9.
- 6. A. Prange, A. Knöchel, W. Michaelis. Multielement Determination of Dissolved Heavy Metal Traces in Sea Water by Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry. Anal. Chim. Acta **179** (1985) 79 – 100.
- 7. U. Reus, K. Freitag, A. Haase, J.-F. Alexandre. Spectrométrie à fluorescence de rayons X en réflexion totale. Spectr 2000 **143** (1989) 42-46.



8. A. von Bohlen, R. Eller, R. Klockenkämper, G. Tölg. Microanalysis of solid samples by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Anal. Chem.* **59** (1987) 2551-2555.
9. R. Klockenkämper, A. von Bohlen. Total reflection X-ray fluorescence - An efficient method for micro-, trace- and surface-layer-analysis. *J Anal At Spectrom* **7** (1992) 273-279.
10. R. Klockenkämper, J. Knoth, A. Prange, H. Schwenke. Total reflection X-ray fluorescence *Anal. Chem.* **64** (1992) 1115A-1123A.
11. A. Prange, H. Schwenke. Trace element analysis using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry *Adv. X-Ray Anal.* **35** (1992) 899-923.
12. R. Klockenkämper, A. von Bohlen. Survey of solid sampling suitable for microanalysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 571-576.
13. R. Klockenkämper, A. von Bohlen. Element analysis of Environmental Samples by Total Reflection X-Ray Fluorescence: a Review. *X-Ray Spectrom* **25** (1996) 156-162.
14. A. von Bohlen. Total reflection X-ray fluorescence spectrometry – A versatile tool for ultra-micro analysis of objects of cultural heritage. *Review. e-PreservationScience*, **1** (2004) 23-34.
15. R. Klockenkämper, A. von Bohlen. Determination of the critical thickness and the sensitivity for thin-film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochim Acta B* **44** (1989) 461-469.
16. D. K. G. de Boer. Glancing-incidence X-ray fluorescence of layered materials. *Phys. Rev. B* **44/2** (1991) 498-511.
17. A. von Bohlen, P. Rechmann, J.L. Tourmann, R. Klockenkämper. Ultramicro analysis of dental plaque films by total reflection X-ray fluorescence. *J Trace Elem Electrolytes Health Dis* **8** (1994) 37-42.
18. H. Schwenke, W. Berneike, J. Knoth, U. Weisbrod. How to use the features of total reflection of X-rays for energy dispersive XRF. *Adv.X-ray Anal.* **32** (1989) 105-114.
19. L. G. Parratt. Surface studies of solids by total reflection of X-rays. *Phys. Rev.* **95** (1954) 359-369.

20. V. K. Egorov, E. V. Egorov. A Review. *Spectrochim. Acta B* **59** (2004) 1049-1069.
21. J. Knoth, H. Schwenke, U. Weisbrod, Total-Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry for Surface Analysis, *Spectrochim. Acta B* **44** (1989) 477-482.
22. M. R. Rousseau. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis – A tutorial. *Spectrochim. Acta B* **61** (2006) 759-777.
23. A. Prange. Total reflection X-ray spectrometry: method an applications. *Spectrochim. Acta B* **44** (1989) 437-452.
24. M. Krämer, A. von Bohlen, C. Sternemann, M. Paulus, R. Hergenröder. X-ray standing waves: A method for ultrathin layered systems. *J. Anal. Atom. Spec.* **21** (2006) 1136-1142.
25. M. Krämer, A. von Bohlen, C. Sternemann, M. Paulus, R. Hergenröder. Synchrotron Radiation Induced X-ray Standing Waves Analysis of Layered Structures. *Appl Surface Sci* **253** (2007) 3533-3542.
26. J. Knoth, H. Schwenke, U. Weisbrod. Total reflection X-ray fluorescence forr surface analysis. *Spectrochim. Acta B* **44** (1989) 477-481.
27. D. Hellin, W. Fyen, J. Rip, T Delande, P. W. Mertens, S. De Gendt, C. Vinckier. Saturation effects in TXRF on micrro-droplet residue samples. *J. Anal. Atom. Spec.* **19** (2004) 1517-1523.
28. A. von Bohlen, S. Röhrs, J. Salomon. Spatial resolved element analysis of historical violin varnishes using  $\mu$ PIXE. *Anal. Bioanal. Chem.* **387** (2007) 781-790.
29. M. J. Bedzyk, G. M. Bommarito, J. S. Schildkraut. X-ray standing waves at a reflecting mirror surface .*Phys. Rev.Lett.* **62** (1989) 1376-1379.
30. M. Krämer, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Dortmund, 2007.
31. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M.Ocko, J. Als-Nielsen. Capillary waves on the surface of simple liquids measured by X-ray reflectivity. *Phys. Rev. A* **38** (1988) 2457-247.
32. P. Wobrauschek. Total reflection X-ray fluorescence analysis with polarized radiation. *J. Trace Microprobe Tech* **13** (1995) 83-96.

33. R. Klockenkämper, F. Alt, R. Brandt, N. Jakubowski, J. Messerschmidt and A. von Bohlen. Results of a proficiency testing with regard to sediment analysis by FAAS, ICP-MS and TXRF. *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 658-663.
34. A. Salvà, A. von Bohlen, R. Klockenkämper, D. Klockow. Multielement analysis of airborne particulate matter by total reflection X-ray fluorescence. *Química Analítica* **12** (1993) 57-62.
35. V.-M. Kerminen, T. E. Mäkelä, C. H. Ottosson, R. E. Hillamo, J. K. Vilhunen, L. Rantanen, N. Havers, A. von Bohlen, D. Klockow. Characterization of the Particulate Phase from a Diesel Car Exhaust. *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 1883-1889.
36. J. K. Vilhunen, A. von Bohlen, M. Schmeling, R. Klockenkämper, D. Klockow. Total reflection X-ray fluorescence analyses of samples from oil refining and chemical industries. *Spectrochim. Acta B* **52** (1997) 953-959.
37. J. K. Vilhunen, A. von Bohlen, M. Schmeling, L. Rantanen, S. Mikkonen, R. Klockenkämper, D. Klockow. Trace element determination in Diesel particulates by total reflection X-ray fluorescence analysis. *Mikrochim. Acta* **131** (1999) 219-223.
38. Prof. Dr. H. Otto, Pathologe, persönliche Mitteilung
39. A. von Bohlen, R. Klockenkämper, H. Otto, G. Tölg, B. Wiecken. Qualitative survey analysis of thin layers of tissue samples. Heavy metal traces in human lung tissue. *Int Arch Occup Health* **59** (1987) 403-411
40. A. von Bohlen, R. Klockenkämper, G. Tölg, B. Wiecken. Microtome sections of biomaterials for trace analyses by TXRF. *Fresenius Z Anal Chem* **331** (1988) 454-458.
41. R. Klockenkämper, A. von Bohlen, B. Wiecken. Quantification in total reflection X-ray fluorescence analysis of microtome sections. *Spectrochim Acta B* **44** (1989) 511-517.
42. R. Klockenkämper, H. Bayer, A. von Bohlen, M. Schmeling, D. Klockow. Collection of Airborne Particulate Matter for Subsequent Analysis by Total Reflection X-Ray Fluorescence. *Anal Sci* **11** (1995) 495-498.
43. R. Klockenkämper, H. Bayer, A. von Bohlen. Total reflection X-ray fluorescence analysis of airborne particulate matter. *Adv X-Ray Chem Anal Jpn* **26s** (1995) 41-46.

44. H. Bayer, A. von Bohlen, R. Klockenkämper, D. Klockow. Choice of a suitable material for the construction of a Battelle type impactor to minimize systematic errors in sampling airborne dust. *Mikrochim Acta* **119** (1995) 167-176.
45. B. Schneider. The determination of atmospheric trace metal concentrations by collection of aerosol particles on sample holders for total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta B* **44** (1989) 519-523.
46. J. Dixkens, H. Fissan, T. Dose. A new particle sampling technique for direct analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochim. Acta B* **48** (1993) 231-238.
47. M. Schmeling, R. Klockenkämper, D. Klockow. Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry to the analysis of airborne particulate matter. *Spectrochim. Acta B* **52** (1997) 985-994.
48. F. Zereini, F. Alt, J. Messerschmidt, A. von Bohlen, K. Liebl, W. Püttmann. Concentration and Distribution of Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh) in Airborne Particulate Matter in Frankfurt am Main, Germany. *Environm Sci Technol* **38** (2004) 1686 –1692.
49. F. Zereini, F. Alt, J. Messerschmidt, C. Wiseman, I. Feldmann, A. von Bohlen, J. Müller, K. Liebl, W. Püttmann. Concentration and Distribution of Heavy Metals in Urban Airborne Particulate Matter in Frankfurt am Main, Germany *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 2983 - 2989.
50. J. Messerschmidt, A. von Bohlen, F. Alt, R. Klockenkämper. Separation and enrichment of palladium and gold in environmental samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence. *The Analyst* **125** (2000) 397-399.
51. G. Weber, J. Messeschmidt, A. von Bohlen, B. Kastenholz, K. Günther. Improved separation of Pd-species in phytosystems by using a combination of isotachopheresis and SEC. *Electrophoresis* **25** (2004) 1758 – 1764.
52. S. Bredendiek-Kämper, A. von Bohlen, R. Klockenkämper, A. Quentmeier, D. Klockow. Microanalysis of solid samples by laser ablation and total reflection X-ray fluorescence. *J Anal At Spectrom* **11** (1996) 537-541.
53. J. Spanke, A. von Bohlen, R. Klockenkämper, A. Quentmeier, D. Klockow. Total reflection X-ray fluorescence analysis of laser-deposited solid sample material. *J Anal At Spectrom* **15** (2000) 673-680.

54. R. Hergenröder. A model for the generation of small particles in laser ablation ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **21** (2006) 1016-1026.
55. C. C. Garcia, H. Lindner, K. Niemax. Transport efficiency in femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry applying ablation cells with short and long washout times. *Spectrochim. Acta B* **62** (2007) 13–19.
56. J. Koch, A. von Bohlen, R. Hergenröder, K. Niemax. Particle size distribution and composition of aerosols produced by femto- and nanosecond laser ablation of brass. *J Anal At Spectrom* **19** (2004) 267-272.
57. J. Koch, H. Lindner, A. von Bohlen, R. Hergenröder, K. Niemax. Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses. *J Anal At Spectrom* **20** (2005) 901 – 906.
58. T. Graule, A. von Bohlen, J.A.C. Broekaert, E. Grallath, R. Klockenkämper, P. Tschöpel, G. Tölg. Atomic emission and atomic absorption spectrometric analysis of high-purity powders for the production of ceramics. *Fresenius Z Anal Chem* **335** (1989) 637-642.
59. R. Klockenkämper, A. von Bohlen, L. Moens, W. Devos. Analytical characterization of artists' pigments used in old and modern paintings by total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim Acta B* **48** (1993) 239-246.
60. L. Moens, W. Devos, R. Klockenkämper, A. von Bohlen. Total reflection X-ray fluorescence in the ultramicro analysis of artists' pigments. *TrAC Trends Anal Chem* **13** (1994) 198-205.
61. A. von Bohlen, W. Devos, L. Moens, R. Klockenkämper. Ultramikroanalyse von Pigmenten. *Restauro* **5** (1994) 328-330.
62. L. Moens, W. Devos, R. Klockenkämper, A. von Bohlen. Application of TXRF for the ultra micro analysis of artists' pigments. *J Trace & Microprobe Tech* **13** (1995) 119-139.
63. R. Klockenkämper, A. von Bohlen, L. Moens. Analysis of Pigments and Inks on Oil Paintings and Historical Manuscripts using Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry. *X-Ray Spectrom* **29** (2000) 119-129.
64. W. Devos, L. Moens, A. von Bohlen, R. Klockenkämper. Ultra micro analysis of inorganic pigments and painted objects by total reflection X-ray fluorescence analysis. *Studies in Conservation* **40** (1995) 153-162.

65. J. Injuk, R. Van Grieken, R. Klockenkämper, A. von Bohlen, P. Kump, M. Budnar. Performance and characteristics of two TXRF equipments and of PIXE for aerosol analyses. *Spectrochim. Acta B* **52** (1997) 977-984.
66. A. von Bohlen, F. Meyer. Microanalysis of old violin varnishes by total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta B* **52** (1997) 1053-1056.
67. J.-P. Echard. In situ multi-element analyses by energy-dispersive X-ray fluorescence on varnishes of historical violins. *Spectrochim. Acta B* **59** (2004) 1663-1667.
68. A. von Bohlen. Quantitative analysis of minor and trace elements in historical varnishes by total reflection X-ray fluorescence. *Anal Letters* **37** (2004) 491 – 498.
69. K. Hühnerfuß, A. von Bohlen, D. Kurth. Characterization of Pigments and Colours used in Ancient Egyptian Boat Models. *Spectrochim Acta B* **61** (2006) 1224-1228.
70. P. Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens, B. Dekeyzer, B. Cardon, A. von Bohlen, R. Klockenkämper. Pigment investigation of a medieval manuscript with total reflection X-ray fluorescence and micro-Raman spectroscopy. *The Analyst* **124** (1999) 169-172.
71. B. Wehling, P. Vandenabeele, L. Moens, R. Klockenkämper, A. von Bohlen, G. van Hooydonk, M. De Reu. Investigation of Pigments in Medieval Manuscripts by Micro Raman-Spectroscopy and Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry. *Mikrochim. Acta* **130** (1999) 253-260.
72. M. De Reu, G. van Hooydonk, P. Vandenabeele, L. Moens, A. von Bohlen, R. Klockenkämper. Remarques méthodologiques à propos de l'analyse chimique non-destructive des pigments utilisés dans les manuscrits enlumines. *Scriptorium* **53** (1999) 357-372.
73. P. Vandenabeele, A. von Bohlen, L. Moens, R. Klockenkämper, F. Joukes, G. Dewispelaere. Spectroscopic examination of two Egyptian masks: an approach. *Anal Lett* **33** (2000) 3315-3331.
74. A. von Bohlen, P. Vandenabeele, M. De Reu, L. Moens, R. Klockenkämper, B. Dekeyzer, B. Cardon. Pigmente und Tinten in mittelalterlichen Handschriften. Eine andere Art zu lesen: Extreme Mikroanalysen. *Restauro* **2** (2003) 118-122.
75. C. H. Wunderlich. Geschichte und Chemie der Eisengallustinte. *Restauro* **6** (1994) 414-421.

76. A. von Bohlen, F. Meyer. Arsen und Blei im Geigenlack. *Restauro* **7** (1996) 472-478.
77. H. Staat, L. Seifert, A. von Bohlen. Detection of casting material on historical violins by infrared spectroscopy and total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Anal Lett* **33** (2000) 953-962.
78. A. von Bohlen. Multielement microanalysis and pattern characterisation of historical violin varnishes. *J Trace & Microprobe Tech* **17** (1999) 177-187.
79. A. von Bohlen, R. Klockenkämper, J. Messerschmidt, F. Alt. Development and Application of a Micro-digestion Device for Biological Samples. *Anal Chim Acta* **451** (2002) 279-284.
80. A. von Bohlen, R. Hergenröder, C. Sternemann, M. Paulus, M. Radtke, H. Riesemeier. Wavelength dispersive synchrotron microprobe used for material analysis. *Instrumentation Science & Technology*, **33** (2005) 137 – 150.

## Dank

Für das Vertrauen, die Möglichkeit meine Ideen zu verfolgen, für wertvollen Rat und für die Betreuung bedanke ich mich bei Prof. Dr. Dr. h. c. Kai Niemax, Prof. Dr. Metin Tolan und Prof. Dr. Andreas Manz.

Von Prof. Dr. Dr. h. c. Günther Tölg habe ich Spurenanalytik und Synergetik gelernt, von Prof. Dr. Reinhold Klockenkämper Röntgenspektroskopie und von Prof. Dr. Jörg Gutjahr Optik. Ihnen gebührt mein Dank für ihre Ausdauer und uneingeschränkte Unterstützung.

Weit über die Arbeit hinaus sind wertvolle und dauerhafte Freundschaften bei den Untersuchungen von Kunstobjekten entstanden. Prof. Dr. Luc Moens, Dr. Wim Devos und Dr. Peter Vandenabeele. Liebe Freunde, ich danke Euch für Rat und Tat und für manch unvergessliche Stunde.

Ohne Musik wäre Vieles nicht möglich gewesen. Auch dort habe ich einen Freund gefunden, Jean-Philippe Echard. Auch gilt dieses für die Archäologie. Immer zu einer Extratrat bereit ist Dr. Henriette Brink-Kloke. Danke.

In der vorliegenden Arbeit sind Forschungsergebnisse von vielen Jahren zusammengefasst. Mit Kollegen aus dem In- und Ausland haben die Untersuchungen an der TXRF am ISAS konkrete Gestalt angenommen. Kollegen am ISAS und die am DELTA... Es sind einfach zu viele Namen, um jeden einzelnen hier zu nennen. Ihnen allen, jedem einzeln, gebühren mein Dank und meine Hochachtung. Ihnen möchte ich den Vers von Antonio Machado ins Ohr flüstern, in der Hoffnung jeden zu erreichen, ganz speziell aber Frau Maria Becker und Herr Dr. Christian Sternemann.

*Todo pasa y todo queda,  
pero lo nuestro es pasar,  
pasar haciendo caminos,  
caminos sobre la mar.*

*Antonio Machado*

Geduld ist etwas Kostbares. Geduld aufzubringen, heißt ja nichts anderes, als von der eigenen endlichen Zeit, einem anderen etwas davon zu schenken. Meine Familie hat mir mehr als oft dieses Geschenk zukommen lassen. Zeit. Geduld. In Liebe für Ursula, Anna und Sarah.