

Röntgenspektralanalyse
Röntgenemissions- und Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA)

Teil 2: Begriffe und Grundlagen zur Messung, Kalibrierung und
 Auswertung — Ergänzungen und Rechenbeispiele

Beiblatt 1
 zu
 DIN 51418-2

ICS 71.040.50

X-Ray Spectrometry — X-Ray Emission- and X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis —
 Part 2: Definitions and basic principles for measurements, calibration and evaluation of
 results — Additional information and examples of calculation

Spéctrométrie des fluorescence x — Analyse par émission et par fluorescence x —
 Partie 2: Définitions, principes pour mesurage, calibration et évaluation — Information
 additionnel et exemples du calcul

Dieses Beiblatt enthält Informationen zu DIN 51418-2,
 jedoch keine zusätzlich genormten Festlegungen.

Inhalt

	Seite
Vorwort	1
1 Allgemeines	1
2 Kalibrier- und Auswertefunktionen mit Matrixkorrektur	2
3 Abschätzung der Unsicherheit des Analysenergebnisses	4
4 Rechenbeispiel — Metallanalyse	5
5 Rechenbeispiel — Flüssigkeitsanalyse	8
6 Rechenbeispiel — Spurenbestimmung	11
Anhang A (informativ) Verzeichnis der Formelzeichen und Abkürzungen	14
Anhang B (informativ) Literaturhinweise	16
Stichwortverzeichnis	17

Vorwort

Dieses Beiblatt wurde von den Arbeitsausschüssen NMP 212 „Röntgenfluoreszenz-Analyse für oxidische Roh- und Werkstoffe“ und NMP 815 „Grundlagen der analytischen Atomspektroskopie“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) im Deutschen Institut für Normung e.V. sowie in Zusammenarbeit mit dem Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) im DIN erarbeitet.

1 Allgemeines

Dieses Beiblatt ist zum gemeinsamen Gebrauch mit DIN 51418-2 : 1996-09 bestimmt. Neu hinzugekommene Formelzeichen und Abkürzungen sind im Anhang A zusammengefaßt. Messung, Kalibrierung und Auswertung werden ergänzt und erläutert. Anhand von Rechenbeispielen wird die zweckmäßige Anwendung gezeigt.

Angaben zur Wellenlänge in diesem Beiblatt gelten sinngemäß auch für die Energie bei energiedispersivem Röntgenspektrometer. Umrechnungen siehe DIN 51418-1.

Fortsetzung Seite 2 bis 17

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
 Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP im DIN

2 Kalibrier- und Auswertefunktionen mit Matrixkorrektur

2.1 Ursachen von Matrixeffekten

Die Intensität der charakteristischen Strahlung eines Elementes in der Probe wird außer von der Streuung der Primärstrahlung, die zur Untergrundstrahlung beiträgt, im wesentlichen durch zwei Faktoren beeinflusst:

- a) Absorption der anregenden und der charakteristischen Strahlung

Sowohl die anregende primäre Strahlung als auch die erzeugte charakteristische Strahlung werden in der Probe absorbiert, und zwar vom Analyten und von den Begleitelementen.

- b) Sekundäranregung

Liegt die Wellenlänge der erzeugten Strahlung eines Begleitelementes unterhalb der Absorptionskante einer Linienserie des Analyten, dann reicht die Energie dieser Strahlung aus, den Analyten sekundär anzuregen. Die dadurch verursachte Erhöhung der Intensität der Analyten fällt um so größer aus, je höher die Absorption der Strahlung des Begleitelementes im Analyten ist. Unmittelbar unterhalb der Absorptionskante der Linienserie des Analyten ist der Massenschwächungskoeffizient am größten und damit auch die Intensitätserhöhung. Die Intensität der Strahlung eines Analyten ist daher bei gleichem Gehalt, je nach Materialzusammensetzung, d. h. nach Matrix, unterschiedlich.

2.2 Form der Kalibrierkurve

Maßgeblich sind die Massenschwächungskoeffizienten des Analyten und der Matrix.

2.2.1 Lineare Kalibrierkurve

Beeinflußt der Gehalt des Analyten den Massenschwächungskoeffizienten der Probe nur wenig, ergibt sich eine Gerade, wenn keine Sekundäranregung vorliegt.

2.2.2 Konvexe Kalibrierkurve

Ist die Absorption im Analyten größer als in der Matrix, dann wird die Intensität mit steigendem Gehalt in der Probe stärker geschwächt, die Kalibrierkurve zeigt einen konvexen Verlauf.

2.2.3 Konkave Kalibrierkurve

Ist die Absorption im Analyten kleiner als in der Matrix, dann wird die Intensität mit steigendem Gehalt in der Probe weniger geschwächt, die Kalibrierkurve zeigt einen konkaven Verlauf.

2.3 Ansätze zur Matrixkorrektur

Der Analyt und die Matrixelemente sind in einer Probe sowohl durch die Gehalte als auch durch die Intensitäten charakterisiert. Daher läßt sich die Matrixkorrektur grundsätzlich mit beiden durchführen.

2.3.1 Matrixkorrektur über den Gehalt (Massenanteil bzw. Konzentration)

Die theoretische Ableitung der Korrekturansätze führt auf die Gehalte der Matrixelemente (siehe [7] aus DIN 51418-2 : 1996-09), weshalb sie auch in der Regel entsprechend den Gleichungen (15), (16) und (18) aus DIN 51418-2 : 1996-09 für die Korrektur verwendet werden sollten.

2.3.2 Matrixkorrektur über die Intensitäten der Matrixelemente

Die Korrektur über den Gehalt der Matrixelemente nach 2.3.1 setzt voraus, daß diese Gehalte genau bekannt sind. Ist dies nicht der Fall, so kann die Korrektur über die Intensitäten der Matrixelemente nach den Gleichungen (17) und (19) aus DIN 51418-2 : 1996-09 zu besseren Analyseergebnissen führen. Ist der Gehalt wichtiger Matrixelemente unbekannt, so läßt sich nur diese Form der Matrixkorrektur anwenden.

2.3.3 Matrixkorrektur bei quasibinären Systemen

Sind die Massenschwächungskoeffizienten des Analyten und der Matrix ungleich, die Matrix bei allen Kalibrierproben jedoch ähnlich, etwa bei binären Systemen oder bei Systemen, die sich wie binäre Systeme verhalten, so sind die Kalibrierfunktionen hyperbolische Funktionen (siehe 5.2.1.2 von DIN 51418-2 : 1996-09).

2.3.4 Allgemeine Matrixkorrektur

Sind die Massenschwächungskoeffizienten des Analyten und der Matrix ungleich und die Matrix bei den Kalibrierproben verschieden, so daß der Analyt in jeder Kalibrierprobe anders beeinflusst wird, sind kompliziertere Kalibrier- und Auswertefunktionen erforderlich. Eine Auswahl von gebräuchlichen, zu den Kalibrierfunktionen inversen Auswertefunktionen ist in 5.2.2 von DIN 51418-2 : 1996-09 gegeben.

2.4 Korrekturverfahren

Einige Verfahren für die Matrixkorrektur enthalten einfache lineare Korrekturen der Begleitelemente; andere Verfahren berücksichtigen auch Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und den Begleitelementen.

Die Kalibrierproben liegen meistens entweder als zertifiziertes Referenzmaterial oder als synthetisiertes Material vor, sind also in der Zusammensetzung genau bekannt, so daß nur in Sonderfällen eine Korrektur mit Hilfe der Intensitäten der Matrixelemente durchgeführt werden muß. Eine Zusammenstellung haben Raspberry und Heinrich (siehe [5] aus DIN 51418-2 : 1996-09) sowie Platbrood und Simon (siehe [7] aus DIN 51418-2 : 1996-09) gegeben.

2.5 Bestimmung der Koeffizienten der Auswertefunktionen

Da alle Röntgenspektrometer mit Rechnern für die Steuerung und Auswertung ausgestattet sind und zudem die Hersteller dieser Geräte fertige Programme liefern, die die Kalibrierung und Auswertung durchführen, ist dieser Vorgang nur kurz beschrieben worden.

Wegen der Bedeutung der Koeffizienten bzw. Korrekturfaktoren wird auf 5.2.2 von DIN 51418-2 : 1996-09 verwiesen. Diese werden in mehreren Schritten berechnet:

- Die Korrekturkoeffizienten α_{ij} , a_{ij} , k_{ij} , b_{ij} werden zunächst zu Null gesetzt;
- Durch eine lineare Regressionsrechnung werden die Werte für a_0 , a_1 und für eine quadratische Regressionsrechnung auch für a_2 bestimmt;
- Mit ihrer Hilfe werden die „scheinbaren Gehalte“ berechnet:

$$w_i = a_0 + a_1 \cdot I_i \quad \text{bzw.} \quad (1)$$

$$w_i = a_0 + a_1 \cdot I_i + a_2 \cdot I_i^2 \quad (2)$$

- Aus den gemessenen Intensitäten der n Referenzproben ergibt sich für jedes Element ein System von

n Gleichungen, deren Koeffizienten mittels multipler Regression bestimmt werden. Da es sich um eine Ausgleichsrechnung handelt, erfolgt hierbei bereits eine Optimierung der Koeffizienten.

- Zu beachten ist, daß das Gleichungssystem überbestimmt sein muß, d. h., die Anzahl der Referenzproben muß größer sein als die Anzahl aller Koeffizienten.
- Bei Verwendung von Fundamentalparameter-Korrekturprogrammen sollten alle für die Korrektur benötigten Elemente gemessen werden oder, falls dies mittels der Röntgenspektroanalyse nicht möglich ist, mit einem anderen Analysenverfahren bestimmt und in die Berechnungen einbezogen werden.

2.6 Ergänzungen zu Sonderverfahren der Kalibrierung und Auswertung

2.6.1 Auswertung mit bivalenter Fehlerschätzung nach Plesch

(siehe [9] aus DIN 51418-2 : 1996-09)
(siehe auch 5.2.2.6 von DIN 51418-2 : 1996-09)

Ein gegebenes Kollektiv A von Kalibrierproben mit dem Umfang N wird in zwei etwa gleich große Subkollektive A_1 und A_2 mit den Umfängen N_1 und N_2 unterteilt, wobei jedes der beiden Subkollektive den gesamten Gehaltsbereich des Kollektivs A überdecken sollte.

Zunächst werden die Proben des Subkollektivs A_1 zur Bestimmung der Koeffizienten in den Auswertefunktionen benutzt und mit ihrer Hilfe die ausgeglichenen Massenanteile w_1' des Subkollektivs A_2 berechnet, ferner die Standardabweichung s_{x_2} nach

$$s_{x_2}^2 = \frac{1}{N_2} \sum (w_i - w_1')^2 \quad (3)$$

als bessere Schätzung des Analysenfehlers. Eine weitere Information wird aus dem Subkollektiv A_2 erhalten. Vertauschung der Subkollektive A_1 und A_2 führt zu:

$$s_{x_1}^2 = \frac{1}{N_1} \sum (w_i - w_1')^2 \quad (4)$$

und schließlich zu dem gewogenen Mittel s_x^2 :

$$s_x^2 = \frac{N_1 s_{x_1}^2 + N_2 s_{x_2}^2}{N_1 + N_2} \quad (5)$$

Für den häufigen Fall $N_1 = N_2 = N/2$ ergibt sich

$$s_x^2 = \frac{1}{2} (s_{x_1}^2 + s_{x_2}^2) \quad (6)$$

Der Wert von s_x nach den Gleichungen (5) bzw. (6) kann als der beste mit Hilfe des Kollektivs A erhaltliche Schätzwert des Analysenfehlers betrachtet werden.

Aus den zwei Gruppen von Koeffizienten für die Auswertefunktionen werden ebenfalls gewogene Mittel gebildet. Aus je zwei entsprechenden Koeffizienten k_1 und k_2 aus A_1 und A_2 wird

$$k = \frac{N_1 k_1 + N_2 k_2}{N_1 + N_2} \quad (7)$$

und im Falle $N_1 = N_2$

$$k = \frac{1}{2} (k_1 + k_2) \quad (8)$$

gebildet.

2.6.2 Auswertung mit Referenzsignal

(siehe 7.4.1 von DIN 51418-2 : 1996-09)

Ist w_s der Massenanteil des Referenzelements, so gilt mit I_1 und I_s als den Bruttointensitäten von w_1 und w_s (siehe [7] aus DIN 51418-2 : 1996-09)

$$w_1 = a_0 + a_1 I_1 + \gamma_2 I_1 w_s + \gamma_3 \frac{w_s I_1}{I_s} + \gamma_4 \frac{w_s}{I_s} \quad (9)$$

Wird w_s in allen Proben konstant gehalten, so können in Gleichung (9) a_1 , $\gamma_2 w_s$, $\gamma_3 w_s$ und $\gamma_4 w_s$ zu neuen Koeffizienten zusammengefaßt werden, so daß:

$$w_1 = a_0 + a_1' I_1 + \gamma_2' \frac{I_1}{I_s} + \gamma_3' \quad (10)$$

Die Berechnung der Koeffizienten der Gleichungen (9) und (10) durch multiple Regression erfolgt mit den neuen Variablen, z. B. I_1/I_s in Gleichung (10)³⁾.

2.6.3 Reziproke Auswertung

(siehe [3] aus DIN 51418-2 : 1996-09)

(siehe auch 7.4.2 von DIN 51418-2 : 1996-09)

Sind w_1 und w_2 die Massenanteile der Elemente 1 und 2 mit den gemessenen Nettointensitäten I_1 und I_2 , so kann die Kalibrierfunktion implizit geschrieben werden:

$$w_1 = a_{10} + a_{11} I_1 + \gamma_{12} I_1 w_2 + \gamma_{13} \frac{I_1 w_2}{I_2} \quad (11)$$

$$w_2 = a_{20} + a_{21} I_2 + \gamma_{22} I_2 w_1 + \gamma_{23} \frac{I_2 w_1}{I_1} \quad (12)$$

Die Koeffizienten werden durch multiple Regression berechnet, nachdem vorher die zusammengesetzten Variablen gebildet worden sind.

Zur Berechnung der Massenanteile w_{x_1} und w_{x_2} aus den Nettointensitäten I_{x_1} und I_{x_2} einer unbekannt Probe werden Hilfsgrößen gebildet:

$$u_1 = a_{10} + a_{11} I_{x_1} \quad (13)$$

$$u_2 = \gamma_{12} I_{x_1} \quad (14)$$

$$u_3 = \gamma_{13} I_{x_1} / I_{x_2} \quad (15)$$

$$v_1 = a_{20} + a_{21} I_{x_2} \quad (16)$$

$$v_2 = \gamma_{22} I_{x_2} \quad (17)$$

$$v_3 = \gamma_{23} I_{x_2} / I_{x_1} \quad (18)$$

Die Auswertefunktionen lauten dann:

$$w_{x_1} = \frac{u_1 + v_1 (u_2 + u_3)}{1 - (v_2 + v_3) (u_2 + u_3)}; \quad (19)$$

$$w_{x_2} = \frac{v_1 + u_1 (v_2 + v_3)}{1 - (v_2 + v_3) (u_2 + u_3)} \quad (20)$$

¹⁾ Gegenüber der Gleichung (23) aus DIN 51418-2 : 1996-09 wird $p = 0$ gesetzt, da aus dem Subkollektiv, das jeweils die Rolle der unbekannt Probe spielt, keine Koeffizienten berechnet werden.

²⁾ Mit $a_1' = a_1 + \gamma_2 w_s$; $\gamma_2' = \gamma_3 w_s$; $\gamma_3' = \gamma_4 w_s$

³⁾ Die Gleichungen (9) und (10) gelten für Bruttointensitäten. Wird in Gleichung (9) und in Gleichung (10) das letzte Glied weggelassen, so werden die Gleichungen für die Nettointensitäten erhalten. In vielen Fällen ist ihre Anwendung auch auf Bruttointensitäten ohne merklichen Fehler möglich.