

This article was downloaded by:

On: 19 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Gelatinefolien als Eichstandards für Röntgenspektrometrische Elementbestimmungen in Proben Dünner Schichtdicke

J. Pavels^a; U. Frey^a

^a Zentrale Analytik, CIBA-GNGY AG, Basel, Switzerland

To cite this Article Pavels, J. and Frey, U.(1983) 'Gelatinefolien als Eichstandards für Röntgenspektrometrische Elementbestimmungen in Proben Dünner Schichtdicke', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 13: 2, 89 – 113

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067318308071586

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067318308071586>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Gelatinefolien als Eichstandards für Röntgenspektrometrische Elementbestimmungen in Proben Dünner Schichtdicket

J. PAVEL† und U. FREY

Zentrale Analytik, CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel, Switzerland

(Received April 15, 1982)

For the X-ray fluorescence analysis of thin samples with a thickness in the low μm -range easy access to calibration standards is essential.

Pure gelatin of pharmaceutical grade has several advantages as a matrix for making such standards owing to its excellent mechanical and chemical properties: strong natural chelating ability, compatibility to mineral acids such as HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , low content of trace elements and solubility in water.

Thin film standards of 3 to 20 μm (mass per unit area: 0.4–2.5 mg/cm^2) were cast from a homogeneous gelatin solution after addition of the calibration elements in the form of acidified aqueous solutions. Standards of Pb, Zn, Cr, Ti, Cd, K, P and Si containing 1–100 μg element per cm^2 have been successfully made with a typical repeatability (mass or elemental concentration per unit area) of 2% rel. Homogeneity of the standard gelatin films was checked using radiotracer techniques.

Analysis correction factors for gelatin and for the most frequently used membrane filter materials (mixed celluloseacetate, polycarbonate) were determined experimentally. Samples of environmental interest such as filters containing dithiocarbamate precipitates of trace elements or filters after collecting dusts and aerosols have been analyzed on the basis of gelatin thin film calibration standards with good results (accuracy 10–20% rel.).

KEY WORDS: Dtmn. of elements in thin samples, X-Ray Fluorescence Analysis, homogeneous gelatin thin film calibration standards.

†Presented at the 12th Annual Symposium on the Analytical Chemistry of Pollutants, Amsterdam 1982.

‡Korrespondenz-Anschrift.

1. EINFÜHRUNG

Als ein sequentielles, bzw. simultanes Multielement-Bestimmungsverfahren bietet die wellenlängen-, bzw. energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) günstige Voraussetzungen für Routinebestimmungen in der Umweltschutz-Analytik. Allerdings muss oft ihr relativ schlechtes Nachweisvermögen durch vorgeschaltete Anreicherungsverfahren verbessert werden.⁹ Proben nach Spurenanreicherung durch Fällung, Mitfällung oder Ionenaustausch fallen als Niederschläge und Abscheidungen auf Filtern oder homogen in Ionenaustauschmembranen verteilt an. Ähnlich wie bei Filtern aus der Luftanalytik steht in den meisten Fällen nur eine begrenzte Probenmenge in Form einer dünnen Schicht zur Verfügung. Eine zuverlässige Analyse solcher Proben mit Hilfe von RFA setzt besonders bei häufig wechselnden Aufgaben schnell und einfach herzustellende Eichproben voraus.

In zahlreichen Laboratorien wurden als heterogene Dünnschicht-Standards Filter mit aufgedampften Metallschichten, getrockneten Lösungsrückständen und Rückständen aus zerstäubten Aerosolen angewandt,^{7, 8, 10, 15} bzw. diverse Matrixkorrekturverfahren empfohlen^{6, 8, 10, 14, 18} Kommerziell erhältlich ist eine beschränkte Auswahl von Membranfiltern mit Lösungsrückständen von NBS† (Standard Reference Material Nr. 2676a: Cd, Pb, Mn, Zn on filter media) und von Columbia Scientific.‡ Die Herstellung solcher simulierter Proben ist in der Regel sehr zeitaufwendig (Luftanalytik) oder für den Analytiker gar unmöglich (Analyse von Additiven in Polymerfolien).

Zur Herstellung von homogenen Dünnschicht-Standards wurden bereits mit Metall-Acetylacetonaten dotierte Organopolymere⁷ und Methylcellulose^{4, 5} empfohlen. Während das erste Verfahren nur auf wenige Elemente beschränkt ist (Probleme mit Unverträglichkeit der jeweiligen Kombinationen Polymer-organometallische Verbindung), ist die Methylcellulose als wasserlösliches Polymer bedeutend universeller einsetzbar.

In Anlehnung an die Arbeit von Billiet et al.⁴ haben wir ein schnelles und apparativ einfaches Verfahren zur Herstellung homogener Eichfilme für die RFA ausgearbeitet. Wesentlich am hier beschriebenen Verfahren ist die Benützung reiner Gelatine als Trägermaterial für die Elementzusätze. Gelatine hat sich bereits in einem anderen Zusammenhang als Referenzmaterial für Multielement-Spurenbestimmungen sehr gut bewährt.² Verglichen mit den bisher verwendeten Materialien für die homogenen Dünnschicht-Standards bringt sie einige Vorteile:

†National Bureau of Standards, U.S. Dept. of Commerce, Washington D.C. 20234.

‡Columbia Scientific Ind., 11950 Jolyville Rd., Austin, Tx 78766.

- hohe Wasserlöslichkeit (bis zu 5%)
- einen hohen Aminosäuregehalt. Die damit verbundene Pufferkapazität ermöglicht eine gute Verträglichkeit gegenüber HNO_3 , HCl und H_2SO_4 : Gelatinelösungen mit einem Mineralsäuregehalt bis zu 0,05N ergeben noch mechanisch einwandfreie und dauerhafte Folien.
- eine durch chelatbildende Eigenschaften gegebene hohe Aufnahmekapazität für zugegebene Elemente. Die meisten Metalle sind in der Gelatine-Matrix stark komplexgebunden und weisen nur eine geringe Tendenz zum Entmischen, bzw Auskristallisieren auf.

Nach der beschriebenen Methode lassen sich Dünnschicht-Standards mit einer ausreichenden Homogenität und Wiederholbarkeit herstellen. Ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Arbeit ist das benutzte Korrekturverfahren. Es ermöglicht die Uebertragung der Eichung mit Gelatinefolien auf andere dünne Proben, wie an Beispielen der Analyse von verschiedenen Filtern (Cellulosenitrat, Polycarbonat, Papier) und von Kunststofffolien (Polypropylen) aufgezeigt wird. Bei der Analyse von homogenen Kunststoffen werden an Hand der Untersuchung einzelner Folien (100–200 μm Dicke) Resultate erhalten, die mit Ergebnissen herkömmlicher Analysen von unendlich dicken Schichten vergleichbar sind.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Reagentien, Material

Alle Lösungen für Versuche im μg -Bereich werden mit Säuren der "Suprapur"-Qualität und mit bideionisiertem Wasser bereitet.

Zur Herstellung elementhaltiger Gelatinefolien werden "Ion Standard Solutions" (Fluka, Buchs) oder "Titrisole" (Merck, Darmstadt) verwendet. Siliciumhaltige Gelatinefolien werden unter Verwendung einer mit Ammoniak schwach alkalisch gestellten Natriumsilikatlösung (nach³) hergestellt. Die titanhaltigen Eichlösungen werden für die Herstellung von Gelatinefolien mit 0,5 %-iger Weinsäure statt mit 6%-iger HCl (Empfehlung von Merck) stabilisiert.

Gelatine Die Folien werden aus "Gelatine Typ A" hergestellt. Sie entspricht den Anforderungen der US Pharmacopöe/National Formulary (USP XX./NF XV.) und stammt von E. Geistlich, CH-6110 Wolhusen, Schweiz. Für spezielle Zwecke kann auch "Gelofusin" (Hersteller: Hausmann Lab., CH-9001 St. Gallen, Schweiz), eine durch Veresterung bereits modifizierte Gelatine¹¹ verwendet werden. Ein nennenswerter

Unterschied in der Zusammensetzung der beiden verwendeten Gelatine-Arten besteht vor allem bei den Elementen Ca, Na und Cl. In der Tabelle I sind Gehalte der Hauptkomponenten der beiden verwendeten Gelatinen und einiger uns interessierender Spurenelemente aufgeführt.

TABELLE I
Elementaranalysen der Gelatine und der als Unterlage verwendeten Polyester-Folien

Element	Gehalt			
	Gelatine Typ A ^a	Gelofusin	Lumocolor Polyesterfolie	Gel-Bond Polyesterfolie
C	44,2%	43,4%	62,5%	61,9%
H	7,0%	6,7%	4,4%	4,4%
N	15,9%	15,2%	<0,3%	<0,3%
O	32,6%		33,2%	33,4%
S	0,28%	0,22%	5 µg/g	<2 µg/g
Na	0,12%	2,0%		
Ca	0,10%	10 µg/g		
Si	175 µg/g	45 µg/g	100 µg/g	<30 µg/g
Cl	120 µg/g	1,0%	<4 µg/g	110 µg/g
Mg	60 µg/g	15 µg/g		
Sr	3 µg/g			
P			40 µg/g	<5 µg/g
Sb			370 µg/g	200 µg/g
Ti			1,0 µg/g	1,0 µg/g

Keine Angabe bedeutet: mit Hilfe von RFA qualitativ nicht nachweisbar.

^aWeitere, nur bei Gelatine Typ A quantitativ geprüfte Elemente, mit einem Gehalt von weniger als 3 µg/g: Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sn, Ti, V, Zn.

Unterlage-Folien Als Unterlage zur Herstellung der Gelatinefolien werden entweder "Lumocolor AV"-Polyesterfolien (210 × 297 mm, 76 µm, Staedtler Mars GmbH, Postfach 4842, D-8500 Nürnberg 1, BRD) oder "Gel-Bond film"-Polyesterfolien mit hydrophiler Agarose-Beschichtung (für Gel-Elektrophorese, 8" × 54", 100 µm, FMC Corp., Marine Colloids Division, Bio Products, Rockland, Maine 04841, USA) verwendet. Die beiden Polyesterfolien weisen nur geringfügig unterschiedliche Gehalte an Spurenverunreinigungen auf (vgl. Tabelle I).

Kontrollproben Ammoniumtetramethyldithiocarbamat (TMDTC) wird nach¹² hergestellt. Als Fällungsreagens dient eine jeweils frisch bereitete 2%-ige TMDTC-Lösung in bideion. Wasser. Als Mitfällungsreagens bzw. als Sorptionsträger wird Aktivkohle wie folgt mit Dibenzylidithiocarbamat (DBDTC, Herstellung gemäss¹⁷) behandelt: zu 10 ml einer 1%-igen (G/V)

Lösung von DBDTC in Methanol wird 1 g Aktivkohle gegeben und am Rotavapor zur Trockene eingedampft. Für die Belegung der Filter mit SiO_2 wird Aerosil 200 (Hersteller: Degussa, Frankfurt) verwendet. Für die Herstellung von Kontrollproben auf nasschemischem Wege (Fällung, Filtration von Suspensionen, Durchtränken von Filtern) werden folgende Filter verwendet: (a) Nuclepore-Membranfilter (Polycarbonat, Porenweite $0,4 \mu\text{m}$, Stärke $10 \mu\text{m}$, Durchmesser 25 oder 47 mm, Flächengewicht $0,00101 \text{ g/cm}^2$), (b) Millipore-Membranfilter HA (gemischter Zelluloseester, Porenweite $0,45 \mu\text{m}$, Stärke $150 \mu\text{m}$, Durchmesser 25 oder 47 mm, Flächengewicht $0,00535 \text{ g/cm}^2$), (c) Papierfilter MN 713 für qualitative Analysen (Durchmesser 40 mm, Stärke $150 \mu\text{m}$, Flächengewicht $0,00694 \text{ g/cm}^2$, Macherey-Nagel). Die Filter aus man-monitoring waren Millipore-HA (wie unter (b)) oder analoge Zelluloseester-Membranfilter der Firma Gelman (Porenweite $0,8$ oder $0,4 \mu\text{m}$, Stärke $150 \mu\text{m}$).

Radiotracer-Lösungen Alle markierten Lösungen zur Ueberprüfung der Elementverteilung in der Gelatine, bzw. auf diversen Filtern stammen vom The Radiochemical Centre, Amersham (^{65}Zn , ^{109}Cd als Chloride in $0,1 \text{ M HCl}$, ^{51}Cr als Chromat-, ^{32}P als Orthophosphatlösung). Für die Autoradiographie werden die genannten γ -Strahler in Konzentrationen von ca. 5 nCi/cm^2 , ^{32}P in einer Konzentration von 40 nCi/cm^2 eingesetzt. Für die Autoradiographie mit Standardkassetten der Fa. Kodak wird der KODAK No-Screen X-Ray Film (NS-2T) verwendet.

2.2 Geräte

Röntgenspektrometer Wellenlängendispersives Sequenzspektrometer SRS-200 der Firma Siemens mit Probenstapler für 80 Proben, Röntgen-generator K 800, Logic Controller, Rechner Hewlett-Packard HP 9830 mit Plattenspeicher HP9880 B (zus. Angaben vgl.⁹). Zur Anregung dienen die Röntgenröhren Typ Ag-Cr 61 (Chromanode, $45 \text{ kV}/55 \text{ mA}$, Messungen im Bereich von AlK_α bis TiK_α) und Typ AG-Mo 61 (Molybdänanode, $55 \text{ kV}/50 \text{ mA}$, Messungen im Bereich von VK_α zu kürzeren Wellenlängen). Der Durchmesser der Blende des Probenträgers im Spektrometer beträgt 23 mm , Eintritts-, bzw. Austrittswinkel des Anregungs- bzw. Fluoreszenzstrahls betragen $60^\circ/45^\circ$. Angaben über Analysatorkristalle, Detektor und Kollimator bei den einzelnen Messlinien vgl. Tabelle V.

Einkanal-Gammaspektrometer der Firma Berthold mit Szintillationsmessplatz bestehend aus Bleikammer, $2'' \times 2''$ NaJ-Kristall und Photomultiplier für Radiotracer-Messungen.

Ultraschall-Homogenisator Labsonic 1510 mit einer Sonde aus reinem Titan (B. Braun, P.O. Box 346, D-3508 Melsungen).

Vakuumfiltriereinrichtung (Hahnsche Nutsche) mit Filteraufsatz aus Teflon. Der Aufsatz kann mit Membranfiltern (\varnothing 25 mm oder mehr) bespannt werden und passt zugleich als Probenträger in das Spektrometer. Dabei entspricht der Durchmesser der Filtrierfritte, bzw. der Blende des Teflon-Aufsatzes jenem der Blende des Probenträgers im Spektrometer (23 mm).

Präzisionswasserwaage Genauigkeit: 1 Teilstrich entsprechend 0,04 mm/m (Wyler AG, Winterthur, Schweiz).

Für die Kontrolle der Elementgehalte auf diversen Füllern, lzw. in der Gelatine werden folgende Methoden eingesetzt:

Atomabsorption mit Flamme (Perkin-Elmer PE-403) und Atomabsorption ohne Flamme (Perkin-Elmer PE-430 mit Graphitrohrküvette HGA-500) nach geeigneten Aufschlüssen in der Teflonbombe nach¹⁶, diverse Verbrennungsmethoden der organischen Elementaranalyse (detailliertere Angaben über die apparative Ausrüstung vgl.²⁰). Die mit SiO_2 belegten Filter werden in Nickelbomben mit Natriumperoxid aufgeschlossen und das Silicium photometrisch in einem modifizierten Verfahren nach Ringbom¹⁹ bestimmt.

2.3 Herstellung der Gelatine-Eichfolien

Als Unterlage für die Folienherstellung dient eine auf drei verstellbaren Füßen montierte plangeschliffene und vernickelte Stahlplatte, die in einem "laminar flow clean bench" mit Hilfe einer Präzisionswasserwaage genau waagrecht aufgestellt wird. Ein auf die Platte gezeichnetes rechteckiges Feld kennzeichnet die Fläche zur Verteilung der Gelatinelösung. Die Platte wird mit ca. 10 ml Wasser beschickt und mit einer Unterlage-Folie im Format DIN A4 belegt (Abb. 1a). Damit die Folie plan liegt, müssen Luftblasen und überschüssiges Wasser vollständig verdrängt werden (Abb. 1b).

Zur Herstellung der Eichfolien wird eine jeweils frisch bereitete 0,5–5%ige (G/V) Lösung der Gelatine in Wasser verwendet. Die abgewogene Gelatine wird mit etwa der Hälfte der notwendigen Wassermenge versetzt und im Wasserbad bei 60–70°C zur klaren Lösung gelöst. Zur Kontrolle einer regelmässigen Flächenverteilung der Lösung während der Herstellung der Folie wird ein wasserlöslicher Farbstoff (z.B. Rhodamin B) hinzugesetzt. Die Lösung wird mit den gewünschten Element-Zusätzen

versetzt (wässrige, in der Regel salz- oder salpetersaure Salzlösungen bis zu einer auf das Endvolumen berechneten Säuremenge von höchstens 0,05 M/l), noch heiss in einem Ultraschallbad von Luftblasen befreit und bei 30°C auf Volumen gestellt. Ein Aliquot der noch 25–30°C warmen Gelatinelösung wird aus einer Vollpipette auf die vorgezeichnete Fläche regelmässig verteilt (Abb. 1c). Dabei ermöglicht die Oberflächenbeschaffenheit der Polyesterfolie das Einhalten der Flächengrenzen ohne dass die Gelatinelösung verläuft.

Nach fünf- bis zehnstündigem Trocknen im clean-bench wird die Gelatinefolie zusammen mit der Polyesterunterlage von der Stahlplatte

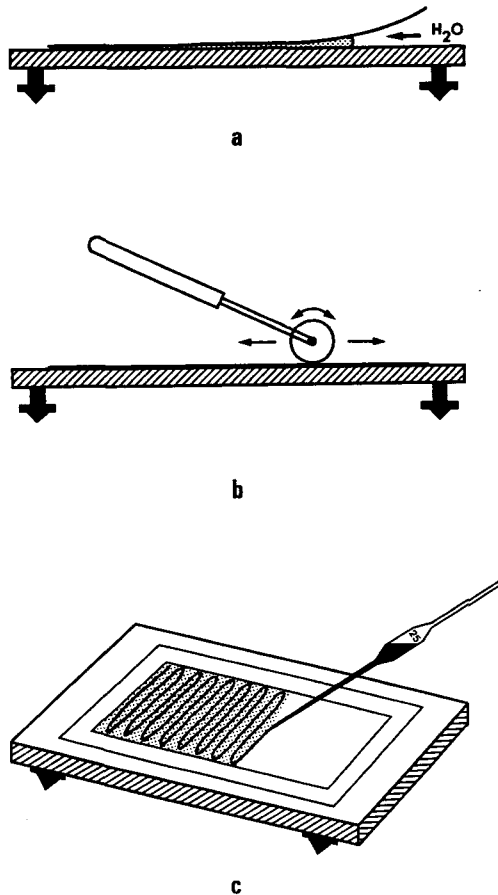


ABBILDUNG 1 Schema zur Herstellung von Gelatinefolien: (a), (b) Aufspannen der Unterlage-Folie; (c) Verteilen der Gelatinelösung.

abgenommen und während einer halben Stunde im Vacuum-Exsikkator bei Raumtemperatur nachgetrocknet. Nach anschliessendem Aequilibrieren an der Luft (2–3 Stunden) erreicht die so hergestellte Folie einen definierten Wassergehalt, der sich weiterhin nicht mehr oder nur unwesentlich verändert.

Zur Ermittlung des theoretischen Elementgehaltes pro cm^2 wird die effektive Fläche der Gelatinefolie möglichst genau ausgemessen.

Folgendes Beispiel illustriert mit konkreten Zahlenangaben die Herstellung einer $19 \mu\text{m}$ -dicken Eichfolie mit einem Zn-Gehalt von $4,87 \mu\text{g Zn/cm}^2$:

2,000 g Gelatine A (Dichte = 1,27)

3 mg Rhodamin B

4,0 ml der 1 mg Zn/ml-Standardlösung [Fluka, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 , pH = 1,5]

wie oben beschrieben auf 50 ml ergänzen. Ein Aliquot von 25,0 ml dieser Lösung, verteilt auf die Fläche von $17,5 \times 23,5 \text{ cm}$ (411 cm^2), ergibt die angeführte Eichfolie mit einem durchschnittlichen Flächengewicht von $0,00244 \text{ g/cm}^2$.

2.4 Präparation der Kontrollproben

2.4.1 Dünne Schichten auf $10 \mu\text{m}/150 \mu\text{m}$ -Filtern nach Vakuumfiltration

Zink, Chrom(III), Cadmium 5–500 μg der Metalle (als Nitrate) werden in einem Volumen von ca. 40 ml durch Zugabe von 10 ml einer Boraxlösung ($0,01 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ per Liter) auf pH 9,2 eingestellt und durch Zusatz von 10 ml des TMDTC-Fällungsreagens (vgl. 2.1) gefällt. Anschliessend werden 10 mg der mit DBDTC-behandelten Aktivkohle dazugegeben und die ausgefällten Schwermetallkomplexe nach kräftigem Schütteln durch Filtration auf einem Nuclepore- oder Milliporefilter (vgl. 2.2) gesammelt. Vor der RFA-Messung werden die Filter (im Filteraufsatz) während 24 Stunden im clean-bench bei Raumtemperatur getrocknet.

Silicium Aerosil 200 wird im Ultraschall-Homogenisator mit Hilfe der Standardsonde bei einer Leistung von 350 Watt während etwa 10 Minuten im Wasser suspendiert. Suspensionen, entsprechend $500 \mu\text{g Si/ml}$, sind bis zu 3 Stunden nach der Vorbereitung stabil und können durch Abnahme aliquoter Teile von $20\text{--}100 \mu\text{l}$ (Eppendorf-Pipetten) direkt zum Aufbringen auf die Filter eingesetzt werden. Hierzu werden im PTFE-Filteraufsatz (vgl. 2.2) ca. 5 ml Wasser vorgelegt und nach Zugabe des SiO_2 -haltigen Aliquots wie oben abfiltriert und getrocknet.

Titan Ti(IV)-Lösungen (als TiCl_4 in verd. HCl) werden nach¹³ mit Hilfe von Kupferron gefällt und nachgewaschen. Die Filtration und Trocknung erfolgt wie oben beschrieben.

2.4.2 Durchtränkte Papierfilter Auf Grund chromatographischer Effekte, die nach Aufbringen einer Salzlösung auf ein Filter und beim Trocknen des Filters auftreten, ist eine regelmässige Belegung des Filters mit einem interessierenden Element nicht problemlos durchführbar. Zur Herstellung von durchtränkten Zellulose-Membranfiltern wurde eine Auftropfmethode vorgeschlagen.⁸ Für Papierfilter, die bedeutend hydrophiler als der gemischte Zelluloseester sind, hat sich bei uns folgende einfachere Methode bewährt: das Papierfilter ($\varnothing 40$ mm, Dicke $150 \mu\text{m}$) wird in eine runde, ebene Petrischale aus Kunststoff ($\varnothing 41$ mm, Höhe 4 mm, "Petrislides" der Fa. Millipore) gelegt und mit 2 ml einer Salzlösung des interessierenden Elements übergossen. Die Schale wird dann auf einem Laborschüttler (IKA-Vibrax) befestigt und während 15 Stunden langsam hin und her bewegt. Mit Hilfe von Autoradiographie (^{32}P , ^{65}Zn) kann gezeigt werden, dass nur diese Art "dynamischer" Trocknung eine wirklich homogene Flächenverteilung ergibt.

2.4.3 Kontrollproben für man-monitoring Die mit SiO_2 belegten Filter werden erhalten, indem künstlich erzeugte Stäube mit Hilfe einer Dupont P-4000 Pumpe durch Zelluloseester-Filter gesaugt werden. Die SiO_2 -Belegung wird durch unabhängige Analyse (s. Tab. VIII) bestimmt.

3. RESULTATE UND DISKUSSION

3.1 Mess- und Eichverfahren

Bei der quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse von Messproben, die für die Fluoreszenzstrahlung der interessierenden Elemente keine "unendliche Schichtdicke" aufweisen, muss ihre effektive Dicke berücksichtigt werden. Für die Fluoreszenzintensität eines homogenen Films gilt die vereinfachte^{4-7,14} Beziehung

$$I = K \cdot I_0 \cdot \frac{1 - \exp(-M \cdot \rho \cdot d)}{M \cdot \rho \cdot d} \quad (1)$$

wobei

$$M = \mu_0 \cdot \text{cosec} \Psi_1 + \mu \cdot \text{cosec} \Psi_2$$

I = Intensität der gemessenen Fluoreszenzlinie

- I_0 = Intensität der primären Strahlung
 K = Konstante, abhängig von der Ordnungszahl, Messgeometrie und Fluoreszenzausbeute
 ρ = Dichte der Messprobe ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
 d = Dicke der Messprobe (cm)
 $\rho \cdot d$ = Flächengewicht der Messprobe ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)
 μ_0 = Massenabsorptionskoeffizient für die primäre Strahlung
 μ = Massenabsorptionskoeffizient für die Fluoreszenzstrahlung
 Ψ_1 = Eintrittswinkel der primären Strahlung in die Probe
 Ψ_2 = Austrittswinkel der Fluoreszenzstrahlung aus der Probe

Um unterschiedliche Dicken der Proben zu berücksichtigen, müssen die gemessenen Fluoreszenzintensitäten mit einem Korrekturfaktor F multipliziert werden,

$$F = \frac{M \cdot \rho \cdot d}{1 - \exp(-M \cdot \rho \cdot d)} \quad (2)$$

der aber rechnerisch nicht ermittelt werden kann, weil μ_0 —und somit auch M —bei der Anregung mit einer kontinuierlichen Strahlungsquelle (Röntgenröhre) nicht genügend definiert sind. Wie jedoch bereits für Methylcellulose-Folien gezeigt wurde,⁴ lässt sich die von der Wellenlänge der Fluoreszenzlinie und der Zusammensetzung der Probe abhängige Grösse M mit ausreichender Genauigkeit bestimmen. Voraussetzung für die Richtigkeit der Korrektur sind gleiche Messbedingungen (Anregung, Messgeometrie) bei Mess- und Standardproben. Hierzu muss die Schwächung der Röntgenstrahlung durch das Trägermaterial der Standards (Blindfolien ohne Elementzusätze) für jedes Element an der jeweiligen Fluoreszenzlinie gemessen werden:

$$I^* = I \exp(-M \cdot \rho \cdot d), \text{ bzw. } M = \frac{\ln(I/I^*)}{\rho \cdot d} \quad (3)$$

Praktisch kann so vorgegangen werden, dass z.B. die Intensitäten der $\text{Fe}K_\alpha$ -Linie einer Chromstahlplatte mit bzw. ohne Blindfolien gemessen werden (I^* , bzw. I). An Hand des bekannten Flächengewichtes ρd der Folie (Wägung) berechnet sich dann M aus Gl. (3) und der Korrekturfaktor F gemäss Gl. (2). Weil M eine massenabsorptionsabhängige und damit auch matrixspezifische Grösse ist, muss sie allerdings für jedes Trägermaterial und jede Fluoreszenzlinie der interessierenden Elemente zuerst ermittelt werden.

Dies mag auf den ersten Blick als eine mühsame und zeitraubende Prozedur erscheinen. In Wirklichkeit lässt sich jedoch die Bestimmung von M als Funktion der Wellenlänge aus mehreren Gründen sehr einfach und speditiv erledigen:

— die doppeltlogarithmische Darstellung von $\log M$ und $\log \lambda$ hat einen geradlinigen Verlauf und lässt sich bereits an Hand von wenigen Messpunkten mittels linearer Regression für das jeweilige Trägermaterial ermitteln (vgl. Abb. 2 und 3)

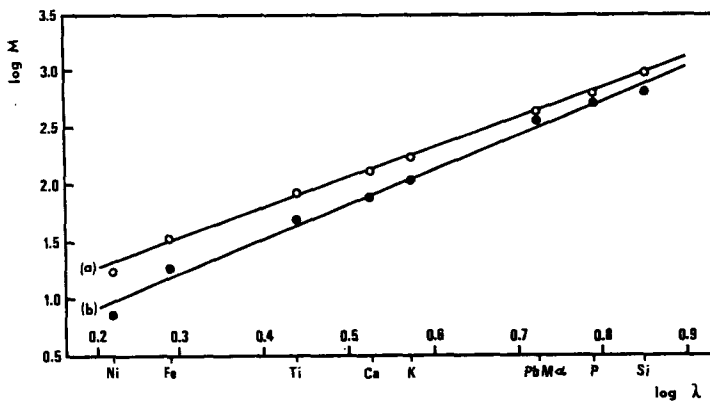


ABBILDUNG 2 Ermittlung der M -Werte als Funktion der Wellenlänge; (a) Gelatine; (b) Polycarbonat (Nuclepore).

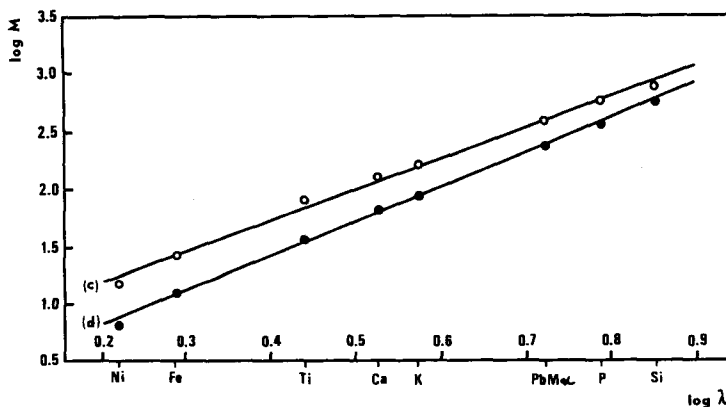


ABBILDUNG 3 Ermittlung der M -Werte als Funktion der Wellenlänge; (c) Papier (MN-Filter); (d) Polypropylen.

—in der Tab. II sind die—nach Ermittlung von M —berechneten Korrekturfaktoren F für zwei Gelatinefolien unterschiedlicher Dicke aufgeführt. Es ist dabei zu beachten, dass die Korrekturfaktoren bei langwelligen Elementen eine wesentliche Rolle spielen, während sie bei kurzwelligeren Fluoreszenzlinien als $Zn K_{\alpha}$ in der Regel vernachlässigt werden können.

TABELLE II

Experimentell bestimmte M -Werte für Gelatine mit resultierenden Korrekturfaktoren für zwei verschieden dicke Folien

Linie	Wellenlänge [Å]	M	F_s	
			Dicke = 5 μm^a	Dicke = 20 μm^b
Al K_{α}	8,34	1462	1,535	3,805
Si K_{α}	7,13	965	1,337	2,682
P K_{α}	6,15	652	1,221	2,047
S K_{α}	5,37	455	1,152	1,687
Pb M_{α}	5,28	435	1,145	1,653
Cl K_{α}	4,73	325	1,107	1,469
Cd L_{α}	3,96	203	1,066	1,280
K K_{α}	3,74	175	1,057	1,238
Sn L_{α}	3,60	158	1,051	1,214
Ca K_{α}	3,36	132	1,042	1,176
Sb L_{β}	3,23	118	1,038	1,158
Ba L_{α}	2,78	79,6	1,026	1,105
Ti K_{α}	2,75	77,3	1,025	1,101
V K_{α}	2,50	60,1	1,019	1,078
Cr K_{α}	2,29	47,6	1,015	1,062
Mn K_{α}	2,10	37,9	1,012	1,049
Fe K_{α}	1,94	30,7	1,010	1,040
Co K_{α}	1,79	24,8	1,008	1,032
Ni K_{α}	1,66	20,3	1,007	1,026
Cu K_{α}	1,54	16,6	1,005	1,021
Zn K_{α}	1,44	13,9	1,004	1,018

^a $\rho \cdot d = 0,000635 \text{ g/cm}^2$.

^b $\rho \cdot d = 0,00254 \text{ g/cm}^2$.

—die experimentelle Ermittlung der M -Werte im Bereich von Ni K_{α} bis Si K_{α} eines beliebigen Trägermaterials lässt sich z.B. an Hand von nur zwei Messproben ausführen: eine Glasplatte (Si K_{α} , K K_{α} , Ca K_{α} , Ti K_{α}) und eine Fe-Cr-Ni-Stahlplatte (Fe K_{α} , Ni K_{α}) überdecken den benötigten Wellenlängenbereich ausreichend. Die meisten modernen Röntgenfluoreszenzspektrometer erlauben dabei eine automatische Messung und Registrierung der Intensitäten aller gewählten Fluoreszenzlinien.

Sobald die M -Werte für Gelatine, bzw. für das jeweilige Trägermaterial der Messproben bekannt sind, werden mit Hilfe von Gelatine-Standardfolien, die das interessierende Element (bzw. mehrere Elemente) enthalten, element-spezifische Kalibrationskonstanten I_{Kal} ermittelt:

$$I_{\text{Kal}} = \frac{I_{\text{S}}^{\text{N}}}{c_{\text{S}}} \cdot F_{\text{S}} \quad (4)$$

Die Konzentration des Elementes E einer homogenen Messprobe berechnet sich dann aus

$$c_{\text{M}} = \frac{I_{\text{M}}^{\text{N}}}{I_{\text{Kal}}} \cdot F_{\text{M}} \quad (5)$$

$I_{\text{S}}^{\text{N}}, I_{\text{M}}^{\text{N}}$ = Nettoimpulsrate (untergrund- und totzeitkorrigiert) der Gelatine-Standardfolie, bzw. der Messprobe ($\text{imp} \cdot \text{sec}^{-1}$)

$c_{\text{S}}, c_{\text{M}}$ = Konzentration des Elementes in der Standardfolie, bzw. in der Messprobe ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)

$F_{\text{S}}, F_{\text{M}}$ = Korrekturfaktor F gemäss Gl. (2), bezogen auf Gelatine und Flächengewicht der Standardfolie, bzw. auf das Probenmaterial und Flächengewicht der Messprobe

I_{Kal} = materialunabhängige Kalibrationskonstante ($\text{Imp} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)

Mit diesem Vorgang (Gl.4) werden die Kalibrationskonstanten I_{Kal} auf eine "unendlich" dünne Schicht extrapoliert ($F_{\text{S}} = 1$). Dadurch sind sie auch materialunabhängig und ermöglichen eine Uebertragung der Eichung mit Gelatinefolien auf andere Materialien mit homogener Schichtverteilung des zu bestimmenden Elementes. Somit ist es auch möglich, "unendlich" dünne Schichten des Elementes E auf einem Probenträger (Filter) zu analysieren.

In Abb. 4 sind vier verschiedene Typen von dünnen Messproben, die in der analytischen Praxis häufig vorkommen, schematisch dargestellt. Während für den Typ 4(a) die bereits abgeleitete Gl. (5) gültig ist, können die "unendlich" dünnen Schichten eines Elementes auf dem Probenträger in zwei verschiedenen Messanordnungen analysiert werden:

4(b) Schicht der Röntgenstrahlung zugewandt. Diese Anordnung bringt Vorteile bei sehr dicken Filtern, wie z.B. Millipore (Dicke $150 \mu\text{m}$), die in der Anordnung 4(c) eine starke Absorption der primären und sekundären Strahlung (und dadurch eine starke Minderung der Fluoreszenzausbeute des Elementes) verursachen. Nachteilig ist oft die Gefahr der Probenverluste beim Wenden trockener Filter. Für die Auswertung der Messung wird in der Gl. (5) der Faktor $F_{\text{M}} = 1$ gesetzt.

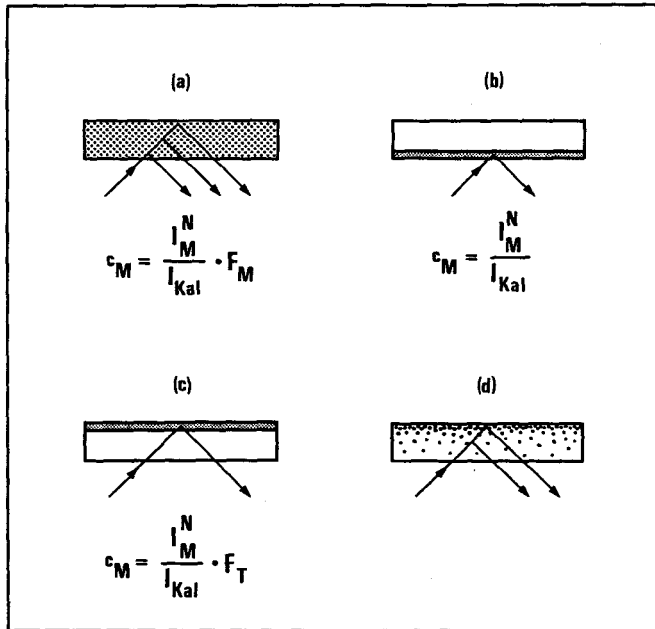


ABBILDUNG 4 Messanordnung und Berechnung bei dünnen Messproben; (a) homogene Messprobe; (b) unendlich dünne Schicht auf Filter, der Röntgenstrahlung zugewandt; (c) wie (b), der Röntgenstrahlung abgewandt; (d) inhomogene Messprobe (Uebergang zwischen (c) und (a)).

4(c) Schicht der Röntgenstrahlung abgewandt. Vorteilhaft bei dünnen elastischen Filtern, wie z.B. Nuclepore (Dicke $10 \mu\text{m}$), die aus der Filterhalterung nicht ohne Beschädigung entfernt werden können. Bei der Auswertung muss in der Gl. (5) die Schwächung des Röntgenstrahls I berücksichtigt werden. Die Transmission kann sofort aus den bereits bekannten M -Werten berechnet werden gemäss

$$T = \frac{I^*}{I} = \exp(-M \cdot \rho \cdot d), \quad (6)$$

und der Korrekturfaktor F_M in der Gl. (5) wird durch

$$F_T = \frac{1}{T} \quad (7)$$

ersetzt. Messproben vom Typ 4(d) können aus Proben 4(c) durch Penetration aus der obersten Schicht in die Tiefe des Filters entstehen—

wie es z.B. bei Langzeitprobenahmen von Luftpartikeln der Fall sein kann. Für solche Proben müssen kompliziertere Auswerteverfahren herangezogen werden.¹ Wir haben in der vorliegenden Arbeit die Eichung mit Gelatinefolien für Proben aus der Praxis von Typ *a*, *b* und *c* angewandt.

3.2 Homogenität der Gelatine-Eichfolien

Voraussetzung für eine möglichst gleichmässige Verteilung der Gelatine-lösung ist die Benützung einer Präzisionswasserwaage (vgl. 2.2, 2.3) und die Möglichkeit einer entsprechend genauen Justierung der Unterlage-Platte für die Folienherstellung.

Die Mikrohomogenität der Flächenverteilung von Elementzusätzen in Folien wurde nach Zugabe von ⁶⁴Zn, ¹⁰⁹Cd, ⁵¹Cr und ³²P mit Hilfe der Autoradiographie überprüft. Aufnahmen von Gelatinefolien, die in gewöhnlichen Laborkapellen hergestellt wurden, zeigten regelmässig Staubpartikel auf, die als Streuzentren für die γ -, bzw. β -Strahlung der eingesetzten Radiotracer jeweils klar ersichtlich waren. Die Inhomogenitäten konnten erst nach Benützung eines "laminar flow clean bench" eliminiert werden. Es ist deshalb empfehlenswert, Eichfolien im clean-bench herzustellen.

Bei zudotierten Salzmenngen von über 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ der Gelatinematrix besteht—je nach Art des Zusatzes und der Dicke der Gelatineschicht—Gefahr, dass die Zusätze entmischen, bzw. auskristallisieren. Sind bei mikroskopischer Untersuchung länger gelagerter Eichfolien keine Kristalle sichtbar, so ist dies erfahrungsgemäss ein ausreichendes Kriterium zur Beurteilung dieses Aspektes.

Die analytische Kontrolle der Verteilung des Flächengewichtes, bzw. der Elementzusätze erfolgte jeweils nach Ausstanzen einer Anzahl von Parallelproben aus der gleichen Eichfolie mit Hilfe von mindestens zwei der folgenden unabhängigen Methoden:

- a) Wägung der für die RFA geeigneten Rondellen (\emptyset 23 oder 40 mm) auf der Mikrowaage
- b) Messung der Nettointensitäten der zugesetzten Elemente auf der jeweiligen Fluoreszenzlinie mit Hilfe von RFA
- c) Szintillationsmessung des γ -Zerfalls der zugesetzten Radiotracer bei geeigneter Energie des entsprechenden γ -Spektrums
- d) Bestimmung der Konzentration der zugesetzten Elemente nach Aufschluss mit Hilfe der Atomabsorption mit Flamme (AAF) oder mit Spektrophotometrie.

Als Beispiel ist im ersten Teil der Tab. III die Homogenitätskontrolle einer mit Zn- und ^{65}Zn -dotierten Folie (A) zusammengefasst. Alle vier Kontrollmessungen ergeben praktisch gleiche relative Streuung. Ausserdem liegt die Differenz zwischen der theoretisch eingesetzten ($25 \mu\text{g Zn/cm}^2$) und der gefundenen ($26 \mu\text{g Zn/cm}^2$, Kolonne (d)) Konzentration des zudotierten Elements innerhalb der Genauigkeit der Kontrollmethode. Dies erlaubt den praktischen Prüfaufwand für die Homogenitätskontrolle der unter standardisierten Bedingungen hergestellten Folien auf ein Minimum zu beschränken.

Die Regelmässigkeit der Flächenverteilung der Elementzusätze verbessert sich in Richtung vom Rand in die Mitte der Folie zunehmend,

TABELLE III
Homogenitätskontrolle zinkhaltiger Gelatine-Eichfolien

Folie A: Bemusterungsfläche 75% (300 aus 400 cm^2), Rondellen \varnothing 40 mm
Folie B: Bemusterungsfläche 25% (100 aus 400 cm^2), Rondellen \varnothing 23 mm

	(a) Gewicht [mg/Rondelle]	(b) Zn K_{α} [ips]	(c) ^{65}Zn (1,104 MeV) [cps]	(d) AAF [$\mu\text{g Zn/cm}^2$]
<i>Folie A</i>	34,94	3881	2216	26,68
	34,16	3794	2206	26,21
	33,28	3693	2159	25,54
	33,94	3733	2167	25,83
	32,94	3649	2110	25,13
	33,72	3736	2161	25,78
	33,10	3650	2162	25,43
	35,49	3947	2283	27,14
	34,56	3862	2235	26,47
Mittelwert	34,01	3772	2189	26,02
s (abs.)	0,86	106	51,4	0,65
s (%rel.)	2,5	2,8	2,3	2,5
<i>Folie B</i>	12,35	3756		
	12,42	3757		
	12,39	3762		
	12,34	3748		
	12,30	3760		
	12,26	3728		
	12,35	3731		
	12,22	3715		
	12,11	3659		
Mittelwert	12,30	3735		
s (abs.)	0,096	33,0		
s (%rel.)	0,8	0,9		

wie ebenfalls aus Tab. III ersichtlich ist. Die 9 Messproben wurden bei Folie A aus den mittleren 75%, bei Folie B aus den mittleren 25% der Gesamtfläche gezogen. Dabei verringert sich die Streuung der Messwerte und wird gleichzeitig besser als 1 rel. % (1s).

Nach dem hier beschriebenen Verfahren lassen sich ohne besondere Vorkehrungen bereits 2–4 μm dünne Folien herstellen. Für die praktische analytische Arbeit ist oft der Einsatz extrem dünner Folien nicht zwingend, da die Extrapolation auf andere Schichtdicken aus etwas dickeren und somit besser zu handhabenden homogen Folien keine Schwierigkeiten bereitet. Werden jedoch für spezielle Zwecke sehr dünne Eichfolien benötigt, muss in Anbetracht der erhöhten Gefahr des Abscheidens der Zusätze auch die Homogenität in bezug auf die Schichtdicke kontrolliert werden. Durch die Bildung eines Verhältnisses von Fluoreszenzintensitäten des Zusatzelementes nach Bestrahlung der unteren und der oberen Folienseite unter gleichen Bedingungen lässt sich ein allfälliges Absetzen der Zusätze sofort erkennen. Dieser Effekt macht sich allerdings nur bei leichten Elementen (Si-K) und extrem dünnen Folien bemerkbar (Tab. IV).

TABELLE IV

Intensitätsverhältnisse der Fluoreszenzlinien nach Bestrahlung der unteren und oberen Folienseite ($I_{\text{unten}}/I_{\text{oben}}$) unter gleichen Anregungsbedingungen bei verschiedenen Schichtdicken

Foliendicke [μm]	$I_{\text{unten}}/I_{\text{oben}}$			
	Si(K_{α})	P(K_{α})	K(K_{α})	Zn(K_{α})
3–4	1,69	1,06	1,05	1,00
7–10	1,22	1,06	1,04	1,00
19–21	1,00	1,03	1,01	1,00

3.3 Messparameter, Nachweisgrenzen

Für die Ermittlung der Eichkonstanten I_{Kal} (Abschnitt 3.1, Gl. 4) werden in der Regel 10 oder 20 μm dicke Standardfolien mit Elementgehalten von 2 bis 30 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ verwendet. In der Tab. V sind Angaben über die zugesetzten Salze, Messparameter und die für dünne Schichten resultierenden Nachweisgrenzen in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ zusammengestellt. Die Nachweisgrenzen (NG) werden an Hand von Messzeiten von 40 sec. berechnet ($\text{NG} = 4 \cdot s_{\text{gesamt}}$), wobei für die Ermittlung der Gesamtstreuung (s_{gesamt}) die Zählstatistik, Untergrundkorrektur und Röhrenverunreinigung berücksichtigt werden.⁹ Obere Grenzen der Linearität der zugesetzten Element-

TABELLE V
 Gelatine-Standardfolien: Angaben über Messparameter und Nachweisgrenzen

Elemente (Fluoreszenzlinie)	Zugesetzt als	Winkelstellung (Grad)			Zählrohr Kollimator	Nachweisgrenze (μg Element/ cm^2)
		Linie	Untergrund	Kristall		
Si(K_{α})	Na_2SiO_3 NH_4OH	109,03	111,03	PET	DZ/0,4°	0,10
P(K_{α})	KH_2PO_4	140,88	137,88	Ge	DZ/0,4°	
Cd(L_{α})	CdCl_2 HCl	72,28	74,28	C	DZ/0,4°	0,03
K(K_{α})	KH_2PO_4	136,48	133,98	LiF(100)	DZ/0,4°	0,02
Ti(K_{α})	TiCl_4 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	86,03	87,53	LiF(100)	DZ/0,4°	0,01
Cr(K_{α})	K_2CrO_4	69,29	70,79	LiF(100)	DZ/0,4°	0,10
Zn(K_{α})	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ HNO_3	41,73	42,73	LiF(100)	SZ, DZ/0,15°	0,15
Pb(L_{β})	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ HNO_3	28,21	28,91 27,51	LiF(100)	SZ, DZ/0,15°	0,30

SZ = Scintillationszähler.
 DZ = Durchflusszähler.

konzentrationen wurden nicht systematisch untersucht; sie erreichen jedoch bei 20 μm -Standardfolien etwa 100 μg Element pro cm^2 .

Die materialunabhängigen Konstanten I_{Kal} werden für die einzelnen Elemente im on-line angeschlossenen Rechner gespeichert. Die Messparametersteuerung und die Auswertung der Messung unbekannter Proben erfolgen nach Eingabe der probenspezifischen Korrekturfaktoren F_{M} oder F_{T} (gemäß Gl. 5–7) automatisch.

3.4 Analysenresultate

3.4.1 Kontrollproben In der Tabelle VI sind einige Beispiele der nach Eichung mit Gelatinefolien erhaltenen Analysenresultate von Kontrollproben aufgeführt, die aufgrund vorliegender Analysenprobleme in unserem Laboratorium über einen breiteren Konzentrationsbereich untersucht worden sind. Eine detailliertere Zusammenstellung aller erhaltenen Resultate würde den Rahmen dieser Mitteilung überschreiten. Wie bereits im Abschnitt 3.1 diskutiert, müssen bei bis zu etwa 200 μm dünnen Messproben und leichten Matrices (wie die üblichen Filtermaterialien, Polyäthylen, Polypropylen) materialabhängige Korrekturfaktoren bei Elementen, die kurzwelliger als $\text{Zn } K_{\alpha}$ sind, nicht berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde kritischen Elementen wie Si, P und Ti besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Bei der Analyse von Filterrückständen hängt die obere Grenze der Linearität der Resultate u.a. vom Volumen und von der Oberflächenbeschaffenheit des Rückstandes ab. Sie wird beim Kupferron-Ti-Komplex bereits mit 100 μg Ti, bei SiO_2 mit 400 μg Si und bei Zn-TMDTC erst mit 500 μg Zn pro Filter erreicht.

3.4.2 Analysenmuster Tabelle VII fasst Resultate der Analysen von multielementhaltigen (Pb, Zn, Cr, Cd) homogen Methylcellulose-Folien† zusammen. Für die Auswertung wurden aber nicht entsprechend multielementhaltige Eichfolien hergestellt; sie erfolgte aufgrund der einzelnen elementspezifischen Konstanten I_{Kal} nach dem in 3.1 beschriebenen Verfahren.

Eine Uebersicht über Analysenresultate weiterer praxisbezogener Muster enthält die Tab. VIII. Bei der Untersuchung von Pigmenten, bzw. Antioxidantien in Kunststoffen (Beispiele (b) und (c)) ist es wesentlich, dass die Eichung mit Gelatinefolien eine direkte Analyse einzelner dünner Folien (Schichtdicke: 120 bis 200 μm) ermöglicht. Die erhaltenen Resultate

†Erhalten durch freundliches Entgegenkommen von Dr. J. Billiet, Institute of Nuclear Sciences, Gent.

TABELLE VI

Analysenresultate von Kontrollproben

a) Silicium auf Nuclepore- und Milliporefiltern: Angaben in $\mu\text{g Si/Filter}$ (θ 23 mm)
(SiO_2 aus wässrigen Suspensionen von Aerosil 200)

theor. Si-Menge pro Filter	gefunden			
	Nuclepore-Filter		Millipore-Filter	
	RFA ^a	Spektrophotometrie	RFA ^b	Spektrophotometrie
20	21	—	—	—
40	43	—	43	—
60	60	—	60	—
80	85	—	—	—
100	112	120	105	100
200	216	220	—	—
400	380	410	410	420
800	640	810	600	800

Messung/Auswertung:

^agemäss Abb. 4(c).^bgemäss Abb. 4(b).b) Phosphor in durchtränkten Papierfiltern: Angaben in $\mu\text{g P/Filter}$ (θ 40 mm)
(Filter durchtränkt mit (a): H_3PO_4 , (b): KH_2PO_4)

theor. P-Menge pro Filter	gefunden	
	(a) RFA ^c	(b) RFA ^c
40	39	41
60	48	56
80	69	71
100	98	108

Messung/Auswertung:

^cgemäss Abb. 4(a).

TABELLE VI (Fortsetzung)

c) Titan auf Nucleporefiltern: Angaben in μg Ti/Filter (\emptyset 23 mm) (Fällungen von Ti(IV)-Lösungen mit Kupferron)

Theor. Ti-Menge pro Filter	Gefunden RFA ^a
2	2,2
4	4,2
6	5,8
8	8,2
10	10
20	18
40	36
50	48
60	64
80	85
100	107
200	155
400	165
600	155

Messung/Auswertung: ^agemäss Abb. 4(c).

d) Zink auf Nuclepore- und Milliporefiltern: Angaben in μg Zn/Filter (\emptyset 23 mm) (Fällungen von Zn-Lösungen mit Dithiocarbamaten).

Theor. Zn-Menge pro Filter	Gefunden	
	Nuclepore-Filter RFA ^a	Millipore-Filter RFA ^b
50	50	52
50	47	51
100	96	96
100	98	105
250	240	245
250	245	235
500	460	475
500	450	520

Messung/Auswertung: ^agemäss Abb. 4(c).

^bGemäss Abb. 4(b).

TABELLE VII

Analysenresultate von homogenen Methylcellulose-Folien (Schichtdicke 10 μm): Angaben in $\mu\text{g Element/cm}^2$

Probe	Gehalt* Pb	Gefunden ^b			Gehaltskontrolle ^c Cd
		Zn	Cr	Cd	
1-22	44				
1-13	38				
2-25	19				
2-7	18				
3-9	3,7				
3-20	3,5				
4-15	1,8				
4-17	1,8				
Probe	Gehalt* Zn, Cr, Cd	Gefunden ^b			Gehaltskontrolle ^c Cd
		Zn	Cr	Cd	
1-16	38	37	40	33	35
1-19	36	35	39	32	33
2-7	19	20	22	19	18
2-23	18	18	21	17	—
3-2	3,6	3,3	4,1	3,6	—
3-22	4,1	3,6	4,6	4,1	—
4-2	1,8	1,5	2,0	1,9	—
4-14	1,9	1,7	2,2	2,0	—

*Private Mitteilung Dr. J. Billiet, Institute of Nuclear Sciences, Gent, Belgien.

^bGelatine-Eichung.

^cAtomabsorption mit Flamme nach Aufschluss.

sind bei einem Probenbedarf von etwa 5 cm^2 (ca. 0,05 g) konsistent mit jenen der herkömmlichen Messung von sättigungsdicken Pillen (Probenbedarf ca. 3 g).

4. SCHLUSSBETRACHTUNG

Die Dünnschicht-Standards aus Gelatine zur Eichung von Analysen dünner Messproben mittels RFA haben sich in mehr als einjährigem Einsatz in unserem Laboratorium anhand von praxisbezogenen Proben bewährt. Das beschriebene Verfahren weist folgende Vorteile auf:

TABELLE VIII

Resultate von Analysenmustern

a) Silicium auf Milliporefiltern: Angaben in $\mu\text{g Si/Filter}$ ($\emptyset 23 \text{ mm}$).

Muster aus man-monitoring: (Luftanalyse von Aerosil-Stäuben)		Muster aus einer Produktionsanlage: (Filterrückstände aus Abrieb von Silikonschläuchen)	
Spektrophotometrie	RFA ^a	Spektrophotometrie	RFA ^a
< 50	< 0,5	< 50	< 0,5
150	135	110	125
360	380	135	115
380	330	180	205
400	350		

b) Titan in TiO_2 -pigmentierten Polypropylenfolien.

Gehalt ^b [$\mu\text{g Ti/g Folie}$]	Flächengewicht [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$]	Gefunden RFA ^c	
		[$\mu\text{g Ti/cm}^2$]	[$\mu\text{g Ti/g Folie}$]
21	0,0112	0,234	21
21	0,0114	0,239	21
14	0,0105	0,133	13
14	0,0104	0,133	13
< 0,5	0,0172	< 0,010	< 0,6

c) Phosphor in Polypropylenfolien (mit als Antioxidantien und Zusatzstabilisatoren eingearbeiteten Organophosphorverbindungen).

Gehalt ^b [$\mu\text{g P/g Folie}$]	Flächengewicht [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$]	Gefunden RFA ^c	
		[$\mu\text{g P/cm}^2$]	[$\mu\text{g P/g Folie}$]
100	0,0113	1,139	101
56	0,0108	0,579	54
47	0,0111	0,477	43
23	0,0120	0,278	23
14	0,0115	0,191	17
< 7	0,0121	< 0,03	< 3

^aMessung/Auswertung: gemäss Abb. 4(b).^bErmittelt nach Analyse von aufgeschmolzenen, sättigungsdicken Pillen mit RFA.^cGelatine-Eichung, Messung/Auswertung: gemäss Abb. 4 (a).

- die Herstellung von Gelatinefolien ist schnell, einfach und setzt einen bescheidenen apparativen Aufwand voraus
- die Eichstandards lassen sich reproduzierbar und ausreichend homogen herstellen. Sie sind dauerhaft und über einen längeren Zeitraum mehrmalig einsetzbar
- das Eichverfahren ist materialunabhängig und lässt sich mit vertretbarem Fehler auf Spurenbestimmungen in anderen dünnen Matrices übertragen
- die Nachweisempfindlichkeit bei dünnen Schichten ist aufgrund geringer Streustrahlung und Absorption hoch.

Besonders die letzten zwei Aspekte bilden günstige Voraussetzungen für Analysen von Proben aus man-monitoring, und von Proben aus der Ökologie im allgemeinen. Hier steht meist die Erfassung von Maximalwerten, bzw. von grösseren Abweichungen von Normalwerten im Vordergrund, wobei die Nachweisgrenze gesichert sein muss. Die Anforderungen an die Analysengenauigkeit haben in diesen Fällen sekundäre Bedeutung.

Folgende Limitierungen bestehen:

- für die Uebertragung der Eichung auf andere dünne Proben muss eine Blindprobe vorhanden oder mindestens der Probenträger (z.B. das Filtermaterial) bekannt sein
- das relativ einfache Auswertungsmodell setzt eine homogene Verteilung des zu bestimmenden Elementes auf der Messfläche (einige cm^2), bzw. in bezug auf die Schichtdicke voraus. Der Einfluss der Partikelgrösse wird nicht berücksichtigt.

Wir danken Mme Dr. J. Billiet, Instituut voor Nucleaire Wetenschappen, Gent, für die freundliche Ueberlassung multielementhaltiger Methylcellulosefolien, und Frau S. Störk für die Radiotracermessungen und Hilfe bei der Präparation der Kontrollproben. Unser besonderer Dank gehört Herrn Dipl. Ing. J. Kliment für wertvolle Hinweise und Hilfe bei der Auswahl und Vorbereitung von Kontrollverfahren und Standardlösungen, sowie den Herren Dres. K. Fenkart, J. Meier und W. Padowetz für konstruktive Diskussionen und kollegiale Hilfe beim Abfassen des Manuskripts.

LITERATUR

1. F. C. Adams and J. Billiet, *X-Ray Spectrom.* **5**, 188 (1976).
2. D. H. Anderson, J. J. Murphy and W. W. White, *Anal. Chem.* **48**, 116 (1976).
3. A. Bazzi and D. F. Boltz, *Microchem. J.* **20**, 462 (1975).
4. J. Billiet, R. Dams and J. Hoste, *X-Ray Spectrom.* **9**, 206 (1980).

5. J. Billiet and R. Dams, *Mikrochim. Acta* (*Wien*) II, 37 (1981).
6. H. K. Bothe and D. Wagner, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **306**, 15 (1981).
7. T. G. Dzuby, P. J. Lamothe and H. Yasuda, *Adv. X-Ray Anal.* **30**, 411 (1977).
8. H. Eberspächer and H. Schreiber, *X-Ray Spectrom.* **5**, 49 (1976).
9. K. Fenkart, E. Eng and U. Frey, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **293**, 364 (1978).
10. P. Frigieri, F. Rossi and R. Trucco, *Spectrochim. Acta* **35B**, 385 (1980).
11. P. Geisser, *Gelofusine*, Hausmann Laboratories Inc., P.O. Box 983, 9001 St. Gallen, Switzerland.
12. K. Gleu and R. Schwab, *Angew. Chemie* **62**, 320 (1950).
13. F. Hecht, *Mikrochim. Acta* (*Wien*) **2**, 197 (1937).
14. B. Holynska and A. Markowicz, *X-Ray Spectrom.* **8**, 92 (1979).
15. R. B. Kellog, N. F. Roache and B. Dellinger, *Anal. Chem.* **53**, 546 (1981).
16. L. Kotz, G. Kaiser, P. Tschöpel and G. Tölg, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **260**, 207 (1972).
17. H. R. Linder, H. D. Seltner and E. Schreiber, *Anal. Chem.* **50**, 896 (1978).
18. P. Plesch, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **288**, 262 (1977).
19. A. Ringbom, P. E. Ahlers and S. Siltonen, *Anal. Chim. Acta* **20**, 78 (1959).
20. H. Wagner, K. Fenkart, R. Kübler, W. Padowetz, J. Pavel, D. Hauenstein, G. Michel and R. Werder, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **282**, 177 (1976).

Die Analyse von sehr dünnen Proben und von Proben mittlerer Dicke (Dicke im unteren μm -Bereich) mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz benötigt schnell und einfach vorzubereitende Standardproben.

Reine Gelatine für pharmazeutische Zwecke bietet als Trägermaterial für diesen Zweck dank ihrer ausgezeichneten mechanischen und chemischen Eigenschaften (starker natürlicher Chelatbildner, Verträglichkeit gegenüber Mineralsäuren, geringer Gehalt an Spurenverunreinigungen, Wasserlöslichkeit) Vorteile.

3 bis 20 μm dicke Eichfolien (Flächengewicht: 0,4–2,5 mg/cm²) werden aus homogenen wässrigen Gelatinelösungen mit säurehaltigen (HNO₃, HCl, H₂SO₄) Elementzusätzen gegossen. Standards mit Pb, Zn, Cr, Ti, Cd, K, P und Si können in Konzentrationen von 1–100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ mit einer Wiederholbarkeit (Flächengewicht, Elementgehalt pro cm²) von 2% rel. hergestellt werden. Die Homogenität dieser Standardfolien wurde mit Hilfe von Radiotracer untersucht.

Für Gelatine und die häufigsten Membranfiltermaterialien (gemischte Zelluloseacetate, Polycarbonat) werden Analysenkorrekturfaktoren experimentell bestimmt. Umweltrelevante Proben, wie Filter nach Spurenanreicherung durch Fällung mit Dithiocarbamaten oder nach Probenahmen von Stäuben und Aerosolen (man-monitoring, Luftanalyse) können auf Grund der Eichung mit Gelatinefolien mit guten Resultaten (Abweichungen von 10–20% rel.) analysiert werden.

KEY WORDS: Best. von Elementen in dünnen Messproben, Röntgenfluoreszenzanalyse, Eichstandards aus dünnen homogenen Gelatinefolien.