

Das Ziel der hier behandelten Untersuchungen war es, festzustellen, ob das „secondary peaking“ auch mit anderen Versuchsmethoden reproduzierbar sei und so dann für den empirischen Ausdruck Zahlenwerte für m und n zu finden.

1. Gilfrich und Birks untersuchten das weiße Spektrum auf nichtdispersivem Wege, also mit Hilfe der Impulshöhenanalyse.

2. Die eigenen Messungen erfolgten dispersiv. Die zweite und auch die dritte Ordnung läßt sich durch das experimentell bestimmte Verhältnis von 1. und 2. Ordnung der Strahlung charakteristischer Linien abtrennen. Der Einfluß der dritten Ordnung ist nur gering. In Abb. 2 ist das Ergebnis einer solchen Messung für eine Röntgen-Röhre mit Wolframanode und einer Röhrenspannung von 54 kV wiedergegeben. Es zeigt sich,

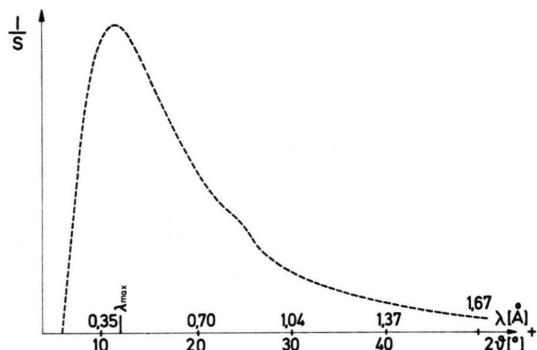


Abb. 2. Weißes Spektrum einer W-Röhre (45 kV) nach eigenen Messungen.

dass das „secondary peaking“, welches bei etwa 1,5 Å zu erwarten wäre, mittels dieser Versuchsmethode nicht reproduziert werden konnte. Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Kurven zeigten in der Lage der Maxima und in ihrer Form gute Übereinstimmung und nur ein schwaches zweites Maximum. Dieses dürfte allerdings, da es im hier gezeigten Beispiel bei 2 λ_{max} zu finden ist, auf eine nicht einwandfreie Abtrennung der zweiten Ordnung des Spektrums zurückzuführen sein.

Bei Vergleich nach der Kramersschen Näherung fanden wir für die Lage des Maximums ein gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten, wenn $n = 2,25$ gesetzt wurde. Die Konstante m bestimmt den Maximalwert der Verteilung und ist somit spannungsabhängig. Der Wert $m = 1$ beschreibt die tatsächlichen Verhältnisse in guter Näherung.

Als Ergebnis der hier behandelten Versuche empfiehlt sich für die quantitative RFA mit Computerauswertung die Verwendung der Kramersschen Näherung in der von uns modifizierten Form, wobei abhängig vom Gerät die Konstanten m und n zu ermitteln sind. Allerdings hat es sich bei zahlreichen Versuchen gezeigt⁴, daß eine Variation der Größen m und n um 30% nur in geringem Ausmaße (in der Größenordnung von < 1 At.-Proz.) das Analysenergebnis beeinflussen. Dies deshalb, da bei den für die Analyse erforderlichen Relativmessungen der Fluoreszenzzähleraten (Probe, Eichprobe) die von x_i herrührenden Fehler in der Berechnung des Intensitätsquotienten einander in erster Näherung aufheben.

⁴ G. POLLAI, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Wien 1970.

Genauigkeitsbetrachtungen zur Lösungs-Röntgen-Fluoreszenzanalyse

HORST EBEL und GERHARD GRUNDSCHOBER

Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien
(Z. Naturforsch. 25 a, 1987–1988 [1970]; eingeg. am 1. Oktober 1970)

Herrn Prof. Dr. F. REGLER zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

Im Bereich geringer Konzentrationen kann im Rahmen der Meßgenauigkeit ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration c_i und der Fluoreszenzausbeute x_i angenommen werden (BERTIN¹).

Das Anregungsintegral²

$$x_i = c_i \frac{\varrho_c}{\varrho_i} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{ki}} W_{ki} p_{ai} \mu_{ki} q \frac{S_{xi} - 1}{S_{xi}} x_0(\lambda) \int_0^{t_0} \exp \left[-t \left(\frac{\mu_{ic}}{\cos \alpha} + \frac{\mu_{ic}}{\cos \beta} \right) \right] d\lambda dt$$

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. H. EBEL, Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien, A-1040 Wien, Österreich, Karlsplatz 13.

¹ E. P. BERTIN, Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York—London 1970.

gibt unter den Bedingungen $t_0 \rightarrow \infty$, $\alpha = \beta = 45^\circ$ und unter Zusammenfassung der von der Konzentration unabhängigen Größen in ε_{ki}

$$x_i = c_i \frac{\varrho_c}{\varrho_i} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{ki}} \frac{\varepsilon_{ki} x_0(\lambda)}{\mu_{ic} + \mu_{ic}} d\lambda.$$

Dieses Integral führt nach Anwendung des Mittelwert-satzes der Integral-Rechnung und unter der Annahme, daß die Schwergewichtswellenlänge λ_s von der Konzentration unabhängig ist (TERTIAN³) zu einem linearen Zusammenhang zwischen x_i und c_i .

Für die praktische Messung ist es aus Gründen der Meßgenauigkeit günstig, mit relativ hohen Konzentrationen zu arbeiten. Es soll jedoch der durch die obige Vereinfachung bedingte Fehler wesentlich kleiner als der von der Zählstatistik herrührende sein. Aus diesem Grund wird nachstehend eine Abschätzung des verfahrensbedingten Fehlers gegeben.

² R. O. MÜLLER, Spektrochemische Analysen mit Röntgen-Fluoreszenz, Oldenbourg, München 1967.

³ R. TERTIAN, Spectrochim. Acta 23 B, 305 [1968].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Der Zusammenhang zwischen x_i und c_i kann im ganzen Bereich $0 \leq c_i \leq 1$ durch die Regressionshyperbel

$$x_i = \frac{k c_i}{c_i + (1 - c_i) R}$$

angenähert werden (MÜLLER²). Eine optimale lineare Approximation erfolgt jetzt durch eine Sehne an die Regressionshyperbel, und zwar derart, daß bei der Konzentration c_1 die Differenz

$$\Delta x_i = x_H - x_G \mid_{c=c_1}$$

maximal sein soll (Abb. 1). Der maximale Fehler ist dann

$$p = \Delta x_i / x_{iG}.$$

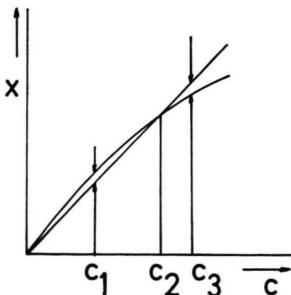


Abb. 1. Charakteristische Werte für die Annäherung der Regressionshyperbel durch eine Gerade.

Der Schnittpunkt der Geraden mit der Hyperbel möge bei c_2 sein und die Abweichung der Geraden von der Hyperbel soll bei c_3 wieder p betragen.

$$p = (x_{3G} - x_{3H}) / x_{3G}.$$

Die Abweichung der Geraden von der Hyperbel ist dann für $0 \leq c \leq c_3$ kleiner als p .

Die Bedingungen

$$\Delta x_i \mid_{c=c_1} \rightarrow \text{Max}, \quad p = \Delta x_i / x_{iG} \quad (i=1, 3)$$

ergeben

$$c_1 = R p / (1 - R), \quad c_2 = \frac{2 R p + R p^2}{1 - R},$$

$$c_3 = \frac{3 R p + R p^2}{1 - R - p - R p}.$$

Der Regressionskoeffizient R läßt sich abschätzen (MÜLLER²) und liegt für die meisten Metalle in HNO_3 -Lösung in der Größenordnung von 10^{-1} bis 10^{-2} . Für $p = 10^{-2}$ lassen sich die Formeln zu

$$c_1 \doteq R p, \quad c_2 \doteq 2 R p, \quad c_3 \doteq 3 R p$$

vereinfachen. c_3 steht somit für die Grenzkonzentration, bis zu welcher eine lineare Approximation sinnvoll ist. Weiters zeigt es sich, daß man die Konzentration der Eichlösung am besten zu etwa $2/3$ der maximal in

⁴ W. H. McMASTER, Compilation of X-ray Cross-sections, Clearinghouse U.S. Department of Commerce, Springfield, Virginia 1969.

einem Analysensystem zu erwartenden Konzentration wählt.

Eine weitere Möglichkeit der Fehlerabschätzung besteht darin, das Anregungsintegral mit Hilfe eines Computers numerisch auszuwerten. Die Impulsrate x_i ist proportional zu

$$c_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{K1}} \frac{\tau_{\lambda i} x_0(\lambda)}{\mu_{ic} + \mu_{ic}} d\lambda.$$

Die Werte von $\tau_{\lambda i}$ und μ_{kl} können aus Tabellen (MASTER⁴) entnommen werden. Für die spektrale Quantenzahlverteilung kann — wie experimentell bereits verifiziert wurde (FALOUT⁵) — die Kramersche Näherung⁶ angesetzt werden. Das Integral wurde für verschiedene Metalle in HNO_3 -Lösung errechnet und die Grenzkonzentration für vorgegebene Fehlerintervalle bestimmt. Es ergab sich dabei eine gute Übereinstimmung mit der bereits behandelten Abschätzung für die Grenzkonzentration c_3 .

Wird allerdings der numerisch errechnete Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Fluoreszenzausbeute mit der Regressionshyperbel verglichen, so ergibt sich im Konzentrationsintervall $0 \leq c \leq 10\%$ eine Abweichung zwischen den beiden Kurven. Der maximale Fehler beträgt etwa $\pm 0,5\%$ und liegt somit in der Größenordnung der Analysengenauigkeit. Der verfahrensbedingte Fehler röhrt somit von der Linearapproximation der Regressionshyperbel und deren Abweichung vom theoretischen Zusammenhang zwischen x_i und c_i her. Er kann in ungünstigen Fällen die Prozentgrenze überschreiten.

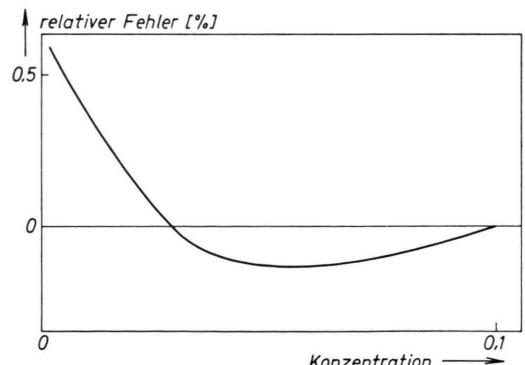


Abb. 2. Relativer Unterschied zwischen der theoretischen Fluoreszenzausbeute und der Hyperbelnäherung.

Abbildung 2 zeigt den mit dem Computer berechneten relativen Fehler, wenn an Stelle der theoretischen Abhängigkeit der Fluoreszenzzählrate von der Konzentration eine Regressionshyperbel verwendet wird.

⁵ P. FALOUT, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Wien 1970.

⁶ H. A. KRAMERS, Phil. Mag. **46**, 836 [1923].