

# Elementanalytik & XRF

## Elementanalytik

### Stuff

- Analyse einer Tafel ist nicht representative für Milka
- Mit Elementanalyse kann man nur Elemente nachweise, nicht aber Verbindungen oder Moleküle
- Man kann den Unterscheid zwischen Calciumoxid und Calciumphosphat messen
- Bei einem Unvollständigen Aufschluss kommt es nicht zu grossen Abweichungen in der Analyse
- Pooling bei Analysen:
  - nur bei ja/nein (COVID), nicht bei Konzentrationen da durch die Verdünnung beim pooling (probenmischen) eine signifikante Probe verdünnt werden würde
- Ausfälle SiO<sub>2</sub>,
- Präzise (1 Probe 5 mal) oder Genau (5 Proben 1 mal)
  - Ersteres ist Präziser, zweiteres würde man aber wählen da es

### Begriffe

- Memoryeffekt: Erhöht die Signalintensität durch Kontermination der Maschine
- mg/kg = mg/L = 1ppm
- Wiederfindungsrate: Gibt die Genauigkeit und Zuverlässigkeit an.
  - Man addiert auf die Probe vor Probenvorbereitung eine bekannte Menge des zu analysierenden Elements drauf und misst dann
    - Muss auf den vorher berechneten Massenanteil addiert werden
    - Auf Verdünnung aufpassen
- Blindwert:
  - Analyse der Chemikalien ohne die Probe, also nur Lösungsmittel mit den Säuren
- Leerwert:
  - Messung der Probe ohne Analyse
  - Also apfelmus nicht aus der Aluschale sondern von wo anders
- Bestimmungsgrenze

den Zufall durch mittelung ausschliesst

## BSP

- Massenanteil Berechnen Bsp:
  - Maximale Aluminiumaufnahme =  $0,15 \text{ mg/kg} * 70 \text{ kg} = 10,5 \text{ mg}$  Aluminium
  - Um den Massenanteil von Aluminium in den Proben zu berechnen, teilen wir die maximale Menge Aluminium (10,5 mg) durch die Masse der Portion (200 g):
  - Massenanteil Aluminium = (Menge Aluminium / Masse der Portion) \* 1000
  - Massenanteil Aluminium =  $(10,5 \text{ mg} / 200 \text{ g}) * 1000 = 52,5 \text{ mg/kg}$

- Niedrigste quantifizierbare Konz
- Von 0.1 mg/kg  
([[Nachweisgrenze]]) Substanz:  
 $BG = a * NWG$

- mit  $a = 3$  folgt  $BG = 0.3$ ,  $a$  kann man selberwählen
- Nachweisgrenze:
  - Niedrigsten Nachweisebare konz, nicht unbedingt quantifizierbar
- Spektrale Interferenz:
  - Hat man die Vermutung, dass ein Element dies auslöst, gibt man mehr von diesem hinzu und schaut ob sich das signal ändert

## Probenvorbereitung

- Carbonatsediment Proben:
  - Vorbereitung *Bei feinen Proben alles nehmen*
    - getrennt analysieren, trocknen und sieben (homogenisiert auch)
    - Aufschliessen 500 mg mit 10 ML HNO<sub>3</sub> 3 mL HCL und auf 50 mL auffüllen, dann maybe noch verdünnen, je nach analyt
  - Kalibrierung und interner standard
    - Übersichtsanalyse der Aufschlusslösung liefert information über das Vorhandensein von Elementen in der Probe. Als interner Standard kann allen lösungen ein Element in bekannten und gleichen Mengen,

*Lieber std addiert werden*

Hinzugefügt werden, das nicht enthalten ins und ähnliche physiko-chemische Eigenschaften hat wie der Analyt hat. z.B. Da Carbonatmatrix während des Aufschlusses entfernt wurde und keine besonderen Matrixeffekte zu erwarten sind, bietet sich eine externe Kalibrierung mit einem Multielementstandard an. Dafür wird eine Verdünnungsreihe im Bereich von 50 ppb bis 100 ppm erstellt

Schwermetalle: Rollen(methode), ist dann schon aufgeschlossen

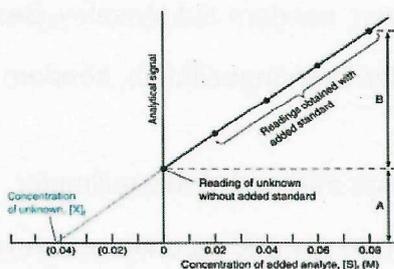
Bei Blutproben verwendet man... -> ICP-MS oder ICP-OES

## Mineralöl Bsp:

- Kalibrieren:

- **Standardaddition**

- Berücksichtigt Matrix Effekte und Memoryeffekt
- BSP: Einfach die zu analysierende Substanz hinzugeben (das Element! oder die Verbindung): 0, 0.5(erwartet), 1.0, 1.5, 2 und 2.5 mg/kg Al



- **Externekalibrierung**

- Achsen anpassen auf die gewollte Konzentration

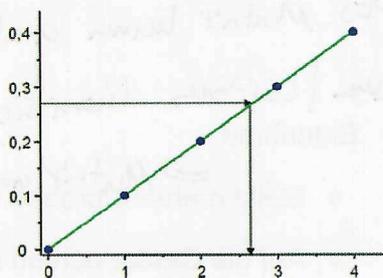
*was was sie ablesen  
ICP-OES Matrix kann Anteil anorganische Ionen  
enthalten (ICP-MS (Ionenstrahlungsger.) beeinflusst  
=> Matrix angepasste Standard*

- Entnahme
  - Meist mehrere Proben nehmen
  - Auf die Geräte achten mit denen man die Proben entnimmt
  - auch tiefer Proben
  - Größere Proben, wenn sinnvoll
- Homogenisieren
  - Organischer Aufschluss (HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (auch Mineralöle, weil sind ja eig nur Kohlenwasserstoffe)
  - Meist 1 g Probe auf 10 g der passenden Säuren. Dann auf 100 ml verdünnen mit verd. HNO<sub>3</sub>. Massenanteil ändert sich aufgrund der Verdünnung

- **Aufschluss**

- eig immer säure drauf und erhitzen und dann auffüllen

- BSP: Mit einer Referenzlösung (0.5mg/kg werden erwartet)
- Wähle verdünnungsreihe (plus minus faktor 10): 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 5.0 von Ag-Salzlösung in 1% HNO<sub>3</sub>



- Achsen müssten angepasst werden

## XRF

- bei  $\alpha$  Linien wird nicht das Photoelektron detektiert, sondern, die Strahlung
- XRF basiert nicht auf dem Lambert-Beerschen, sondern auf Moseley-Gesetz
- Die Fluoreszenz ausbeute hängt nicht von der Ordnungszahl ab, sondern ist charakteristisch für jedes Element
- Informationstiefe bei Röntgenfluoreszenz ist nur Mikrometer bis Millimeter
  - kann auch die obere Schicht ignorieren und nur das darunter anschauen
- Polyatomar ist mir Argon oder O-Tabelle auf Ladung achten da m/z
- bei welchen mit zwei Atomen einfach Masse zusammen rechnen und in Interferenz nachschauen

- bei  $182\text{W}16\text{O}^+$  → 196 und dann in zwei taballe nahc 196 schauen und raussuchen
- Interferenz (Spektral → die mit zwei tabellen auf einer seite)
  - ist es doppelt geladen muss man die doppelt masse anschauen

1. Die folgenden Aussagen sind wahr oder falsch? Begründen Sie!

(10 Punkte)

(a) Die Funktion  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  ist durch  $f(x) = x^2 \sin\left(\frac{1}{x}\right)$  für  $x \neq 0$  und  $f(0) = 0$  definiert.

Es gilt  $f'(0) = 0$  und  $f$  ist in  $x = 0$  zweimal diffbar.

**Analytische Chemie I+II**

**1. Multiple Choice**

Es ist jeweils zu beurteilen, ob die Aussage richtig oder falsch ist. Kreuzen Sie zutreffendes an:  Jeweils alles richtig beantwortet: 1 Punkt; 3 Antworten richtig beantwortet: 0,5 Punkte; sonst 0 Punkte.

a) Welche der folgenden Aufgaben/Fragen lassen sich direkt mit den vorgestellten Methoden der Elementaranalytik lösen?

- |         |                                     |  |   |
|---------|-------------------------------------|--|---|
| Richtig | <input type="checkbox"/>            | Falsch                                   | <input checked="" type="checkbox"/>   |
|         |                                     | Welche Herbizide befinden sich im Honig? |   |
|         | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/>      | Ist der Verzehr von Steinsalz (NaCl) gesund?  |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>                 | Wie gross ist der Schwermetallanteil, der durch eine Abwasserreinigungsanlage aus dem Abwasser entfernt wird? |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>                 | Wieviel Kalium befindet sich in einer Banane?   |

b) ICP-MS und XRF

- |         |                                     |                                     |  |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| Richtig | <input checked="" type="checkbox"/> | Falsch                              | <input type="checkbox"/>                                 |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            | Mit beiden Messtechniken können Matrixeffekte auftreten. |
|         | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> | ICP-MS hat eine höhere Empfindlichkeit als XRF.          |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            | Für XRF werden die Proben mit Elektronen beschossen.     |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            | Beide Messtechniken können Zink und Zinn unterscheiden.  |

c) Sie möchten die Ergebnisunsicherheiten Ihrer Analysen reduzieren. Was sollte dafür verringert werden?

- |         |                                     |                                     |                                |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| Richtig | <input checked="" type="checkbox"/> | Falsch                              | <input type="checkbox"/>       |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            | zufällige Fehler               |
|         | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> | Anzahl der Verdünnungsschritte |
|         | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> | die Wiederfindungsrate         |
|         | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> | Messzeit                       |

**2. Analytische Strategie**

Tea gehört weltweit zu einem der beliebtesten Getränke und stellt gleichzeitig eine mögliche Quelle für erhöhte Schwermetallbelastung dar. Sie werden beauftragt, verschiedene importierte Teesorten (lose, getrocknete Blätter) auf Blei, Cadmium und Chrom zu untersuchen. Es gibt zurzeit keine speziellen gesetzlichen Grenzwerte für Schwermetalle in Tee. Nehmen Sie an, dass Sie Gehalte zwischen 10 µg/kg und 1 mg/kg in Trockenmasse Tee erwarten.

a) Wie bereiten Sie die Proben für die Messung vor?

Nennen Sie konkrete Massnahmen, Reagenzien, Mengen, Massen und/oder Volumina. Berechnen Sie den in den vorbereiteten Analysenproben erwarteten Massenanteil der Analyten. Begründen Sie Ihr Vorgehen kurz. Nennen Sie ein alternatives Vorgehen. (4P)

**Alternative 1: Aufschluss von 0.1 – 1.0 g Tee (trocken), mit 1-20 mL HNO3 (und H2O2), verdünnen auf 100 mL → Analytgehalte 10 ppt bis 1 ppb; ggf. eindampfen und in weniger verdünnter HNO3 aufnehmen, z.B. 10 mL, dann zwischen 100 ppb und 10 ppm. Mögliche Begründung: maximale Belastung für Verbraucher ermitteln**

**Alternative 2: Tee zubereiten, z.B. 2-5 g pro 200 mL, also Verdünnungsfaktor ca. 100 bis 40 und entsprechende Analytanteile. Der Aufguss ist ggf. einzudampfen und in weniger Volumen verd. Säure aufzunehmen (wie oben). Mögliche Begründung: tatsächliche Belastung ermitteln.**

**Alternative 3: Tee zu einem Pulver vermahlen für direkte Messung mit ETV-AAS. Begründung: umgeht Aufschluss [dann ist die Kalibrierung entsprechend anzupassen; z.B. mit gesplitten Proben, Standardaddition etc.; jedenfalls nicht mit externen wässrigen Standards]**

Alternative:

b) Welche Messtechnik setzen Sie für diese Analyse (nicht die Alternative) ein. Begründen Sie kurz. (1 P)

Bei erwartetem Anteil von 100 ppb und 10 ppm: F-AAS auch möglich, im Messbereich, aber mehrere Elemente → besser ICP-OES

c) Wie kalibrieren Sie die Messungen und welche weiteren Lösungen stellen Sie dafür bereit? (1 P)

*Extern: je nach Verdünnung, Faktor ca. +/- 10  
Standardaddition ist möglich*

*Wichtig: konkrete Angaben zu den Analytgehalten in den Lösungen (0,5 P)*

d) Wie können Sie feststellen, ob bei der Messung Matrixeffekte auftreten? (1 P)

*Empfindlichkeiten von externer Kalibrierung (rein wässrig/verdünnte Säure)  
mit Standardaddition vergleichen.*

e) Sie messen zum Vergleich ein zertifiziertes Teerferenzmaterial und quantifizieren für die Analyten Gehalte, die um etwa ein Drittel niedriger sind als die angegebenen Werte. Geben Sie drei verschiedene mögliche Gründe dafür an. (1 P)

*Beispiele: Analytverluste bei Probenvorbereitung, Matrixeffekte, Probenzufuhr bei Probenmessung verstopft, Referenzwerte falsch, ...  
[bei drei richtigen 1 P, zwei richtige 0,5 P, eins richtig 0 P; \*spektrale Interferenzen\* ist falsch, da diese zu höheren Gehalten führen würden]*

f) Angenommen, Sie führen die Messungen mit ICP-MS durch: Schlagen Sie ein geeignetes Isotop für Cadmium vor und nennen Sie zwei mögliche spektrale Interferenzen (mit Angabe der Ladungs- und Massenzahlen). (1 P)

$^{111}\text{Cd}^+$  Interferenzen:  $(^{65}\text{Mo}^{16}\text{O}^+)^*$ ,  $(^{69}\text{Nd}^{16}\text{O}^+)^*$ ,  $^{75}\text{As}^{36}\text{Ar}^+$

$^{112}\text{Cd}^+$  Interferenzen:  $^{112}\text{Sn}^+$ ,  $^{76}\text{Se}^{36}\text{Ar}^+$ ,  $^{96}\text{Rh}^{16}\text{O}^+$

$^{114}\text{Cd}^+$  Interferenzen:  $^{114}\text{Sn}^+$ ,  $^{74}\text{Se}^{40}\text{Ar}^+$ ,  $(^{88}\text{Ru}^{16}\text{O}^+)^*$

*\* unwahrscheinlich bei diesen Proben*

*[etwas Passendes, 0,5 P für Cd-Isotop und 0,5 P für die zwei möglichen Interferenzen]*

g) Der Tee wird anschließend zu Eistee (mit 60 g/L Zucker) verarbeitet. Wie ändern Sie Ihr Vorgehen für die Analyse des Eistees? Bitte begründen Sie kurz. Wie würden Sie die Richtigkeit dieser Analyse überprüfen? Es steht kein geeignetes Referenzmaterial zur Verfügung. (2 P)

*Eistee ist bereits eine wässrige Lösung, ein Aufschluss ist unpraktisch.*

*Die externen Standards können durch Zuckerzusatz an die Matrix der Proben angepasst werden, alternativ wird mittels Standardaddition kalibriert.*

*Richtigkeit: andere Methode*

## Analytische Chemie I+II

### 1. Multiple Choice

Es ist jeweils zu beurteilen, ob die Aussage richtig oder falsch ist. Kreuzen Sie zutreffendes an:  Jeweils alles richtig beantwortet: 1 Punkt; 3 Antworten richtig beantwortet: 0,5 Punkte; sonst 0 Punkte.

a) Welche der folgenden Aufgaben lassen sich direkt mit den vorgestellten Methoden der Elementanalytik lösen?

- |         |                                     |  |                                     |
|---------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| Richtig | <input type="checkbox"/>            | Falsch   | <input checked="" type="checkbox"/> |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | Wie viele Chemikalien sind nach Aufbereitung noch im Abwasser enthalten?               |                                     |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | Ist der zulässige Grenzwert für Schwermetalle in Abwasser überschritten?               |                                     |
|         | <input type="checkbox"/>            | Welchen Einfluss hat die Erhöhung des Wolframanteils in Stahl auf die Bruchfestigkeit? |                                     |
|         | <input type="checkbox"/>            | Worauf beruht die toxische Wirkung von Arsin ( $AsH_3$ )?                              |                                     |

b) XRF

- |         |                                     |   |                                     |
|---------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
| Richtig | <input type="checkbox"/>            | Falsch  | <input checked="" type="checkbox"/> |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | Es gibt <b>KEINE</b> Matrixeffekte bei XRF-Analysen.  |                                     |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | Die Quantifizierung mit XRF basiert <b>NICHT</b> auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz.           |                                     |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | Verschiedene Elemente absorbieren <b>NICHT</b> den gleichen Anteil primärer Röntgenstrahlung. |                                     |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | WD-XRF ist <b>KEINE</b> mobile Methode für Vor-Ort-Analysen.                                  |                                     |

c) Sie erhalten zehn Glassplitter unterschiedlicher Herkunft und sollen diese aufgrund der Elementzusammensetzung drei verschiedenen Referenzproben zuordnen. Welche der folgenden Massnahmen ist dafür sinnvoll?

- |         |                                     |   |                          |
|---------|-------------------------------------|---|--------------------------|
| Richtig | <input checked="" type="checkbox"/> | Falsch  | <input type="checkbox"/> |
|         | <input type="checkbox"/>            | Die zehn Glassplitter werden individuell analysiert.                                      |                          |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | Probenaufschlüsse erfolgen mit $HNO_3$ und $H_2O_2$ .                                     |                          |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | Weil alle Proben die gleiche Matrix aufweisen, treten keine spektralen Interferenzen auf. |                          |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> | Silizium wird den Proben als interner Standard zugegeben.                                 |                          |

### 2. Analytische Strategie

Spurenelemente in Rohöl sind ein bedeutendes Qualitätsmerkmal, denn diese können die Qualität der Produkte negativ beeinflussen und im Laufe der Weiterverarbeitung verschiedene Prozesse stören. So wirken unter anderem Nickel, Vanadium, Natrium und Eisen als Katalysatorgifte und erhöhen die Korrosion der Anlagen erheblich. Die genannten Elemente treten je nach Sorte im Bereich von etwa 1 bis 30 mg/kg in Rohöl auf.

Der Ascherückstand von Rohöl ist dabei ein erster, wichtiger Parameter. Er besteht aus nicht-brennbaren Bestandteilen, grösstenteils anorganischen Chloriden und Sulfaten.

Sie werden beauftragt, den Ascherückstand weiter zu untersuchen. Für jede Probe wurden 50,0 g Rohöl in einem Tiegel bei 700°C ohne weitere Zusätze verascht. Nehmen Sie an, dass Sie pro Probe etwa 0,5 bis 1,0 g Ascherückstand erhalten. Für die Messung steht ein ICP-OES zur Verfügung.

- a) Wie bereiten Sie die Probe weiter zur Messung vor? Nennen Sie ggf. konkrete Massnahmen, Reagenzien, Mengen, Massen und/oder Volumina. Berechnen Sie den in den vorbereiteten Analysenproben erwarteten Massenanteil der Analyten. (2 P)

*Auch wenn ein Aufschluss sicherlich notwendig ist, um den Rückstand vollständig in Lösung zu bringen, soll das hier nicht als bekannt vorausgesetzt werden und auch ein Auflösen als richtig gewertet werden. Falsch sind z.B. Aufschlüsse mit  $H_2O_2$  („zur Entfernung der org. Matrix“)*

*Beispiel: Aufschluss (oder Auflösen) in wenig konz.  $HNO_3$ , Auffüllen auf 100 mL (entsprechend halbe Massenanteile wie in Rohöl), auch eine weitere Verdünnung ist möglich/nötig  
1 g Probe auf 100 mL → Faktor 100, erwartete Anteile: 1-30 mg/kg*

- b) Wie kalibrieren Sie die Messungen und welche weiteren Lösungen stellen Sie dafür bereit? (1 P)

*Extern: je nach Verdünnung; Faktor +/- 10, also 0,1-300 mg/kg, mind. 5 Lösungen, besser mehr  
Standardaddition ist möglich, aber nicht notwendig.*

- c) Sie möchten nun auch Blei in den Rohölproben bestimmen. Dabei sind Sie sich nicht sicher, ob der Veraschungsschritt zu einem Bleiverlust führen könnte und möchten dies untersuchen. (3 P)

i. Begründen Sie, warum die Zugabe von Barium in bekannter Menge vor dem Veraschungsschritt und anschliessend Bestimmung von Barium in dem Rückstand **nicht** dabei hilft, diese Frage zu klären.

*Barium verhält sich anders als Blei, jedenfalls kann bei 100% Wiederfindung nicht auf „keine Bleiverluste“ geschlossen werden*

ii. Schlagen Sie **zwei** Alternativen vor.

[Beispiele]

- 1) Spike mit einer bekannten Menge Blei
- 2) Analyse von Blei in einer Rohölreferenzprobe
- 3) Vergleich der bestimmten Bleigehalte via geschlossenem Aufschluss von Rohöl

d) Alternativ zu ICP-OES könnten Sie auch ICPMS einsetzen.

i. Welches Isotop wählen Sie für die Messung von Nickel? Geben Sie zwei spektrale Interferenzen für dieses Isotop an. Geben Sie jeweils die Massen- und Ladungszahlen an. (2 P)

$^{59}\text{Ni}^+$  Interferenzen:  $^{58}\text{Fe}^+$ ,  $^{116}\text{Cd}^{2+}$ ,  $^{116}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$

$^{60}\text{Ni}^+$  Interferenzen:  $^{120}\text{Te}^{2+}$ ,  $^{120}\text{Sn}^{2+}$ ,  $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{36}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^+$

ii. Sie möchten auch andere Elemente bestimmen. Für Cadmium messen Sie auf  $m/z$  114 und berechnen ungewöhnlich hohe Anteile. Abbildung 1 zeigt ein Spektrenausschnitt. Was stört die Cadmiumbestimmung auf  $m/z$  114? Wie könnten Sie diese Störung umgehen? (2 P)

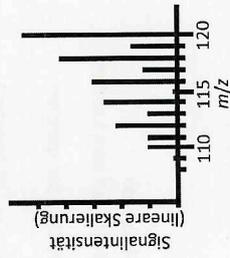


Abbildung 1. ICP-Massenspektrum (Ausschnitt)

spektrale Interferenz mit Zinn

anderes Isotop für Cd wählen oder Interlementkorrektur

e) Nennen Sie eine Herausforderung, die sich ergibt, wenn man diese Analysen mittels XRF durchführen möchte. (1 P)

geeignete Standards finden

Rohöl ist flüchtig/hochviskos und XRF vor allem für Feststoffe ausgelegt (nicht alle Instrumente kompatibel)

Analytische Chemie I+II, Frühjahrsemester 2021

1. Multiple Choice

Es ist jeweils zu beurteilen, ob die Aussage richtig oder falsch ist. Kreuzen Sie zutreffendes an:  Jeweils alles richtig beantwortet; 1 Punkt; 3 Antworten richtig beantwortet: 0,5 Punkte; sonst 0 Punkte. (zusammen 2 P)

a) Welche der folgenden Aufgaben lassen sich direkt mit den vorgestellten Methoden der Elementanalytik lösen?

- |         |                                     |        |                                     |   |
|---------|-------------------------------------|--------|-------------------------------------|---|
| Richtig | <input type="checkbox"/>            | Falsch | <input checked="" type="checkbox"/> | Bestimmung des Alkoholgehalts in Wein   |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> |        | <input type="checkbox"/>            | Bestimmung des Goldgehalts in Kupfererz |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> |        | <input checked="" type="checkbox"/> | ████████████████████                    |
|         | <input type="checkbox"/>            |        | <input checked="" type="checkbox"/> | Blutzuckeranalyse                       |

b) Was erhöht die spektrale Auflösung eines ICP-MS-Geräts?

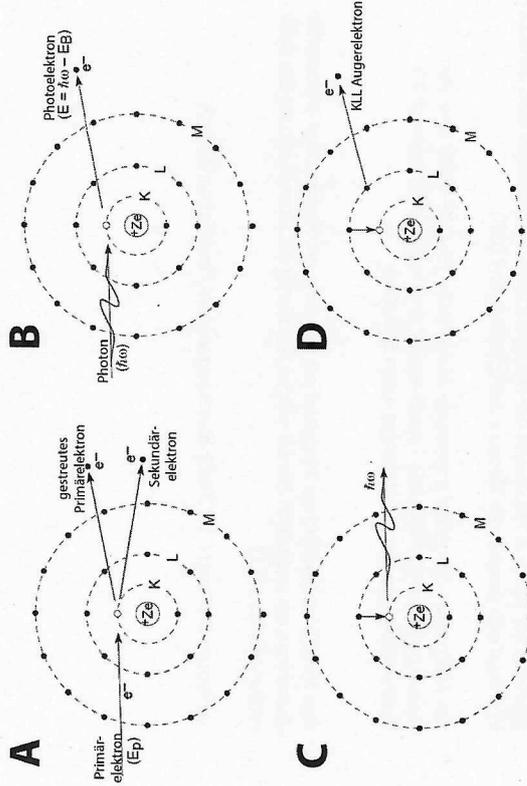
- |         |                                     |        |                                     |  |
|---------|-------------------------------------|--------|-------------------------------------|--|
| Richtig | <input checked="" type="checkbox"/> | Falsch | <input type="checkbox"/>            | kleinere Spaltbreiten bei Sektorfeldgeräten                          |
|         | <input type="checkbox"/>            |        | <input checked="" type="checkbox"/> | die Verwendung eines Dual-Mode-Detektors mit Analog- und Pulszählung |
|         | <input type="checkbox"/>            |        | <input checked="" type="checkbox"/> | die Messung von Barium auf $m/z$ 138 statt 137                       |
|         | <input checked="" type="checkbox"/> |        | <input type="checkbox"/>            | grössere Länge der Quadrupolstäbe bei ICP-QMS                        |

2. Ordnen Sie die unten abgebildeten Prozesse (Grossbuchstaben) folgenden Einflüsse auf Analysen mit Röntgenstrahlung zu. (2 P, 1 P bei zwei von vier richtig, sonst 0 P)

Buchstabe

C
A
D
B

- 1) Voraussetzung für das Auftreten charakteristischer Röntgenlinien bei XRF
- 2) Beitrag zur Emission der Kontinuumsbremsstrahlung
- 3) Schlechtere XRF-Empfindlichkeit der Elemente mit niedrigen Ordnungszahlen
- 4) Primärer Prozess bei Wechselwirkung von Röntgenstrahlung und kernnahen Elektronen



### 3. Analytische Strategie - Lötzinanalyse

Lötzinn besteht vor allem aus Zinn und Blei (Massenanteile ca. 37% und 63%) sowie weiteren Zusätzen und Spurenbestandteilen anderer Metalle. Die genauen Zusammensetzungen sind nicht reguliert und variieren stark. Es dient als leitende Verbindung in elektrischen Bauteilen, darunter leider auch Zündmechanismen von Sprengkörpern bei kriminellen/terroristischen Delikten. Oftmals können jedoch Spuren von Lötzinn an Tatorten gesichert werden. Vergleiche der Elementzusammensetzung mit Lötzinn in Wohnungen von Verdächtigen kann im Anschluss der Täterüberführung dienen.

Sie sollen eine analytische Strategie zur Bestimmung der Elementzusammensetzung von Lötzinnsproben entwickeln. Die Menge pro Probe kann dabei nur 10 mg betragen. Die Methode soll in der Lage sein, Anteile von Silber, Arsen, Antimon, Bismut, Barium und Kupfer mit mindestens 1 mg/kg zu erfassen.

Ihnen steht ein **ICP-OES** für diese Analyse zur Verfügung.

- a) Wie bereiten Sie die Probe weiter zur Messung vor? Nennen Sie ggf. konkrete Massnahmen, Reagenzien, Mengen, Massen und/oder Volumina. Berechnen Sie den in den vorbereiteten Analysenproben erwarteten Massenanteil der Analyten. (2 P)

*Säureaufschluss der gesamten Probe (10 mg) mit wenigen mL HNO<sub>3</sub> (und HCl).  
Je nach Endvolumen: Berechnung der erwarteten Anteile (0.5 P).  
Beispiel: 10 mg auf 10 mL, Faktor: 1000 → erwartete mind. Anteile 1 ppb*

*HINWEIS ZUR BEWERTUNG: Beim Verdünnen der aufgeschlossenen Probe fällt Blei aus, sobald der HCl-Anteil unter 10% sinkt und der Niederschlag müsste abfiltriert werden. Dies birgt ebenfalls die Gefahr, dass weitere Elemente mitgerissen werden. Dieser Sachverhalt soll bei der Bewertung nicht berücksichtigt werden, weil wir zu wenig auf diese Probleme eingegangen sind, ebenso ist Blei nicht Teil der Aufgabenstellung.*

- b) Geben Sie exemplarisch für Kupfer die Lösungen an, die Sie für eine externe Kalibrierung bereitstellen, wenn Sie in der Probe (nicht Analysenlösung) 20 mg/kg Kupfer erwarten. (1 P)

*Entsprechende Lösungen, die Verdünnung ist zu berücksichtigen.  
Extern kalibrieren, Standardaddition wg. geringer Probenmenge schwierig*

- c) Wie überprüfen Sie die Richtigkeit der Messungen? (1 P)

*Vergleich mit anderen Messmethoden / Verwendung von Lötzinproben mit bekannten Analytanteilen (Referenzmaterialien)*

- d) Während der Wartung des ICP-OES, führen Sie die Messung der Lötzinproben an einem ICP-MS durch. Welche Schwierigkeiten ergeben sich bei der Barium-Isotopenauswahl für die Messung? Wie lassen sich diese durch eine geeignete Analysen- oder Messstrategie berücksichtigen (1 P)

*Alle Bariumisotope haben potentielle Interferenzen mit Oxiden der Matrix (SbO und SnO). Diese lassen sich durch vorhergehende Abtrennung dieser Bestandteile oder den Einsatz von Reaktions-/Kollisionszellen minimieren.*

- e) Anschließend stellen Sie fest, dass die Ergebnisse, die Sie nach Messungen der gleichen Analysenprobe mit ICP-OES und ICP-MS für dasselbe Element erhalten haben, signifikant voneinander abweichen. Wie lassen sich die unterschiedlichen Einflüsse der Matrix in Anbetracht der Messprinzipien der Messtechniken erklären? Wie lässt sich dies bei der Messung berücksichtigen? (2 P)

*Die Matrix kann den Anteil angeregter Atome/Ionen (bei ICP-OES) bzw. den Ionisierungsgrad (bei ICP-MS) beeinflussen („dynamische Gleichgewichte“), Berücksichtigung durch matrixangepasste Standards*

- f) Nennen Sie ein alternatives Vorgehen zur Messung der Proben ohne chemischen Aufschluss vor und geben Sie an, welche Standards zur Quantifizierung Sie dafür nutzen würden. (1 P)

*im Prinzip XRF und LA-ICPMS; matrixangepasste Festkörperstandards*

## Analytische Chemie I+II

### 1. Multiple Choice

Es ist jeweils zu beurteilen, ob die Aussage richtig oder falsch ist. Kreuzen Sie zutreffendes an:  Jeweils alles richtig beantwortet: 1 Punkt; 3 Antworten richtig beantwortet: 0,5 Punkte; sonst 0 Punkte.

a) Welche der folgenden Aufgaben lassen sich direkt mit den Methoden der Elementanalytik lösen?

- | Richtig                             | Falsch                              |   |
|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> | Wie wirkt sich die Aufnahme von 1 mg Arsen auf den Stoffwechsel von Mäusen aus? |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            | Welche Spurenelemente gibt es in einem Schmuckstück aus Jade?                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            | Unterscheidung von Calciumoxid und Calciumphosphat                              |
| <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> | Wie hoch ist der Oxalatgehalt in Spinat?  |

b) Was hat Einfluss auf die Empfindlichkeit bei der Bestimmung von Zink mittels ICP-MS?

- | Richtig                             | Falsch                              |                                     |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            | Das für die Messung gewählte Isotop |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            | Die Ionisierungsenergie von Zink    |
| <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> | Die Anzahl der Messungen            |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            | Die Oxidbildungsrate im Plasma      |

c) Röntgenfluoreszenzspektroskopie

- | Richtig                             | Falsch                              |  |
|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> | Bei Messungen mit EDX werden die Linien nach dem Bragg'schen-Reflexionsgesetz getrennt.            |
| <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> | Sekundärfluoreszenz erhöht die Fluoreszenzstrahlung durch Emission eines doppelt angeregten Atoms. |
| <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> | Die Lage der Fluoreszenzlinien auf der Energieskala ist bei WDX abhängig vom Analysatorkristall.   |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            | Die Fluoreszenzabsorbeanz ist abhängig von der Ordnungszahl.                                       |

### 2. Analysenstrategie – Sorbit

Sorbit (auch Sorbitol, chemisch Hexanhexol) ist ein Zuckeralkohol und wird als süßender Lebensmittelsüßstoff und pharmazeutischer Trägerstoff in grossen Mengen eingesetzt. In den Umlauf gelangt das wasserlösliche Sorbit unter anderem als Pulver. Es gibt verschiedene Grenzwerte für Sorbit, unter anderem 1.0 ppm Blei und 0.5 ppm Nickel.

Ihre Aufgabe besteht darin, eine Methode zu entwickeln, um diese Grenzwerte für Routinemessungen zu überwachen und Blei und Nickel zu quantifizieren. Weil Sie noch weitere Analysen durchführen, sollen Sie eine Methode entwickeln, die **ohne Aufschluss** auskommt. Es steht Ihnen ein ICP-MS zur Verfügung. Die Tabelle 1 unten gibt die Nachweisgrenzen des Instruments für Routinemessungen in wässrigen Messlösungen an. Beachten Sie, dass die Quantifizierungsgrenze 3,3mal der Nachweisgrenze entspricht.

Tabelle 1. Nachweisgrenzen des ICP-MS-Instruments für Routinemessungen in wässrigen Messlösungen.

Element (Isotop)	Nachweisgrenze ng/kg
Pb (208)	1,20
Ni (58)	10,8

a) Wie bereiten Sie die Probe für die Messung vor? Geben Sie konkrete Massen bzw. Volumen an. Berechnen Sie die erwarteten Massenanteile in den vorbereiteten Proben für Blei und Nickel für den Fall, dass die Grenzwerte gerade eingehalten werden. (2 P)

*Verdünnen der Probe in Wasser (mit 1-2% HNO<sub>3</sub>). Zum Beispiel: 1 g Sorbit auf 100 g Lösung und weiter verdünnen, Verdünnungsfaktor mind. 2000 (um Matrixanteil für ICPMS <500 ppm zu halten, dann Blei: 0.5 ppb, Nickel: 0.25 ppb)*

b) Wie führen Sie die Kalibrierung durch? Geben Sie an, welche Standards Sie dafür herstellen, inkl. Massenanteile der Analyten. (1 P)

*Ohne Aufschluss ist der Matrixanteil vergleichsweise hoch. Es sollte matrixangepasst kalibriert werden. Also mit Standardaddition (Zugaben von jeweils, 0, 50, 100, 150 ppt Analyt) oder externen wässrigen Standards, denen analytfreie Zuckeralkohole zugesetzt wurden (Bereich: ca. 0.05-5 ppb)*

c) Die Analyten können auf verschiedenen Isotopen gemessen werden. Nennen und begründen Sie zwei Kriterien, nach denen Sie die Isotope für die Messung auswählen. (1 P)

- frei von spektraler Interferenz für richtige Messungen
- intensive Signale, für empfindliche Messungen und niedrige NWG

d) In Tabelle 1 sind die üblichen Nachweisgrenzen für Messlösungen angegeben. (3 P)

- Welche Nachweisgrenze erwarten Sie für <sup>207</sup>Pb?

*über die relativen Isotopenanteile; ca. das Doppelte, also 2,4 ppt*

- Schätzen Sie die Nachweisgrenze für Blei in Sorbit (für  $^{209}\text{Pb}$ ) ab, die Sie aufgrund Ihrer Probenvorbereitung erhalten.  
Schätzung: über Verdünnungsfaktor 2000... also  $1,2 \text{ ppt} \cdot 2000 = 2,4 \text{ ppb}$  Blei in Sorbit
  - Welche Messungen führen Sie durch, um die konkrete Nachweisgrenze (für  $^{209}\text{Pb}$ ) in Sorbit zu bestimmen (es wird nicht nach der Berechnung gefragt)?  
Messung: Blank zur Bestimmung der Standardabweichung und Messung von Sorbit mit bekanntem Pb-Gehalt zur Bestimmung der Empfindlichkeit (oder Bestimmung über Standardaddition vor und nach Zugabe bekannter Pb-Menge)
- e) Um die Ergebnisse zu überprüfen, möchten Sie mit einer Analyse mit Probenaufschluss vergleichen. Wie bereiten Sie die Proben dafür vor? (2 P)  
*Mikrowellenaufschluss mit  $\text{HNO}_3$  (und  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Verdünnen*
- f) Mitarbeiter führen die Messungen nach Ihren Anweisungen durch und legen Ihnen Werte für Blei der gleichen Sorbitcharge vor:  
ICP-MS ohne Aufschluss: 0,97 ppm  
ICP-MS mit Aufschluss: 1,08 ppm  
Nach welcher zusätzlichen Information fragen Sie die Mitarbeiter, um zu entscheiden, ob die Werte tatsächlich verschieden sind? (1 P)  
*Präzision d.h. Standardabweichung/Varianz der Werte*
- g) Sie möchten auch mit ETV-AAS vergleichen. Was passiert mit der Probe, wenn Sie diese in ETV-AAS ohne Aufschluss direkt einbringen? Was können Sie tun, wenn das Signal zu intensiv ist und Sie oberhalb des linearen Messbereichs liegt. (2 P)  
*Direkter Eintrag der Substanz: (Tracknen), Veraschen, Atomisieren  
Weniger Probe einbringen*

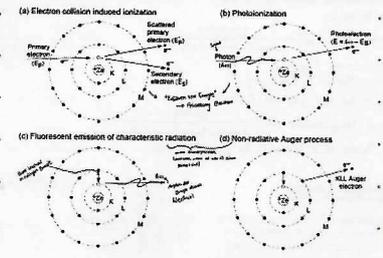
# X-Ray Methods in Elemental Analysis

## Important Formulas

- $h\nu = \lambda = hc = 4239.942 \text{ eVnm}$
- $1 \text{ J} = 5.034 \cdot 10^{15} \lambda [\text{nm}] \text{ photons}$
- $1 \text{ W} = 5.034 \cdot 10^{15} \lambda [\text{nm}] \text{ photons/s}$

- Röntgenstrahlen, die 1895 von W.C. Röntgen bei Untersuchungen an Kathodenröhren entdeckt wurden.
- Röntgenstrahlung ist der kurzwellige Spektralbereich von 0,01 - 10 nm (ca. 0,1 - 100 keV).
- Übergänge zu den inneren Atomschalen führen zu Röntgenfluoreszenz.
- Zur Identifizierung der Übergänge werden Quantenzahlen verwendet
- Die emittierte Röntgenstrahlung setzt sich aus zwei Teilen zusammen:
  - Charakteristische Linien aus inneren Schalenübergängen
  - Kontinuierlicher Hintergrund aus Bremsstrahlung

## X-ray interaction with in core shells



## Absorption Edges / Critical Excitation Energy

- A core electron is photoexcited by absorption of X-ray radiation
- Critical Excitation to Vacuum (Ionization) create a core hole

Moseley Law

$$\frac{1}{\lambda} \propto \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

## Core Shells (Siegbahn Notation)

n	l	m	s	j	Shell	State
1, 2, 3, ...	0 ... n-1	-l ... +l	+1/2, -1/2	l ± s		
3 (M)	0 s	0	+1/2	3/2	M <sub>s</sub>	3s <sub>1/2</sub>
		0	-1/2	3/2	M <sub>s</sub>	3s <sub>1/2</sub>
		0	+1/2	3/2	M <sub>s</sub>	3s <sub>1/2</sub>
	1 p	1	+1/2	5/2	M <sub>s</sub>	3p <sub>3/2</sub>
		1	-1/2	5/2	M <sub>s</sub>	3p <sub>3/2</sub>
		1	+1/2	3/2	M <sub>s</sub>	3p <sub>1/2</sub>
2 (L)	0 s	0	+1/2	5/2	L <sub>s</sub>	2s <sub>1/2</sub>
		0	-1/2	5/2	L <sub>s</sub>	2s <sub>1/2</sub>
		0	+1/2	3/2	L <sub>s</sub>	2s <sub>1/2</sub>
	1 p	1	+1/2	7/2	L <sub>s</sub>	2p <sub>3/2</sub>
		1	-1/2	7/2	L <sub>s</sub>	2p <sub>3/2</sub>
		1	+1/2	5/2	L <sub>s</sub>	2p <sub>1/2</sub>
1 (K)	0 s	0	+1/2	3/2	K <sub>s</sub>	1s
		0	-1/2	3/2	K <sub>s</sub>	1s
		0	+1/2	1/2	K <sub>s</sub>	1s

## X-ray Edges

Several resources (database tables, python methods) take either an edge or a level argument to signify a core electronic level. These are strings and must be one of the levels listed in the Table of X-ray edge names.

Table of X-ray Edges and Core electronic levels. The Names are the IUPAC symbols for the core electronic levels.

Name	electronic level	Name	electronic level
K	1s	NS	nd <sub>5/2</sub>
L1	2p <sub>1/2</sub>	N4	4d <sub>5/2</sub>
L2	2p <sub>3/2</sub>	N3	4d <sub>3/2</sub>
L3	3p <sub>1/2</sub>	N2	4p <sub>1/2</sub>
L4	3p <sub>3/2</sub>	N1	4s
L5	3d <sub>5/2</sub>	O3	5p <sub>3/2</sub>
L6	3d <sub>3/2</sub>	O2	5p <sub>1/2</sub>
L7	3d <sub>5/2</sub>	O1	5s
L8	3d <sub>3/2</sub>	P3	6p <sub>3/2</sub>
L9	3d <sub>5/2</sub>	P2	6p <sub>1/2</sub>
L10	3d <sub>3/2</sub>	P1	6s

## X-ray Lines

Many resources (database tables or methods) take emission line arguments. These are all strings and follow the table version of the Siegbahn notation as indicated in the Table of X-ray emission line names.

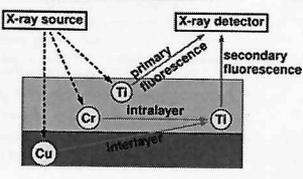
Table of X-ray emission line names and the corresponding Siegbahn and IUPAC notations

Name	IUPAC	Siegbahn	Name	IUPAC	Siegbahn
Kα1	K <sub>1,1</sub>	K <sub>1,1</sub>	Lβ4	L <sub>3,3,2,1</sub>	L <sub>3,3</sub>
Kα2	K <sub>1,2</sub>	K <sub>1,2</sub>	Lβ5	L <sub>3,2,1,1</sub>	L <sub>3,2</sub>
Kβ1	K <sub>2,1</sub>	K <sub>2,1</sub>	Lβ6	L <sub>3,1,1,1</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ2	K <sub>2,2</sub>	K <sub>2,2</sub>	Lβ7	L <sub>3,1,1,2</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ3	K <sub>2,3</sub>	K <sub>2,3</sub>	Lβ8	L <sub>3,1,2,1</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ4	K <sub>2,4</sub>	K <sub>2,4</sub>	Lβ9	L <sub>3,1,2,2</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ5	K <sub>2,5</sub>	K <sub>2,5</sub>	Lβ10	L <sub>3,1,3,1</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ6	K <sub>2,6</sub>	K <sub>2,6</sub>	Lβ11	L <sub>3,1,3,2</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ7	K <sub>2,7</sub>	K <sub>2,7</sub>	Lβ12	L <sub>3,1,4,1</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ8	K <sub>2,8</sub>	K <sub>2,8</sub>	Lβ13	L <sub>3,1,4,2</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ9	K <sub>2,9</sub>	K <sub>2,9</sub>	Lβ14	L <sub>3,1,5,1</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ10	K <sub>2,10</sub>	K <sub>2,10</sub>	Lβ15	L <sub>3,1,5,2</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ11	K <sub>2,11</sub>	K <sub>2,11</sub>	Lβ16	L <sub>3,1,6,1</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ12	K <sub>2,12</sub>	K <sub>2,12</sub>	Lβ17	L <sub>3,1,6,2</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ13	K <sub>2,13</sub>	K <sub>2,13</sub>	Lβ18	L <sub>3,1,7,1</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ14	K <sub>2,14</sub>	K <sub>2,14</sub>	Lβ19	L <sub>3,1,7,2</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ15	K <sub>2,15</sub>	K <sub>2,15</sub>	Lβ20	L <sub>3,1,8,1</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ16	K <sub>2,16</sub>	K <sub>2,16</sub>	Lβ21	L <sub>3,1,8,2</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ17	K <sub>2,17</sub>	K <sub>2,17</sub>	Lβ22	L <sub>3,1,9,1</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ18	K <sub>2,18</sub>	K <sub>2,18</sub>	Lβ23	L <sub>3,1,9,2</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ19	K <sub>2,19</sub>	K <sub>2,19</sub>	Lβ24	L <sub>3,1,10,1</sub>	L <sub>3,1</sub>
Kβ20	K <sub>2,20</sub>	K <sub>2,20</sub>	Lβ25	L <sub>3,1,10,2</sub>	L <sub>3,1</sub>

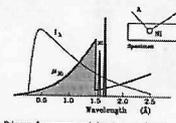
## X-rays Propagation across matter

- Assumptions
  - parallel, monochromatic X-rays of known intensity
  - homogeneous, flat material with uniform thickness
- Processes of Attenuation
  - Absorption ⇒ Radiation is blocked
  - Scattering ⇒ Radiation is dispersed
- Quantify the decrease of intensity
  - $I_t = I_0 e^{-\mu_s x}$

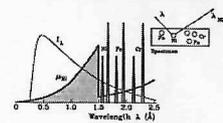
## Secondary Fluorescence



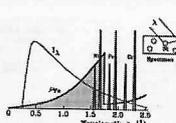
## Primary Fluorescence (only Ni)



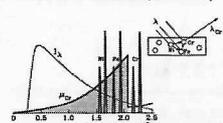
## Primary Fluorescence (Ni with Fe and Cr)



## Secondary Fluorescence (Ni → Fe)

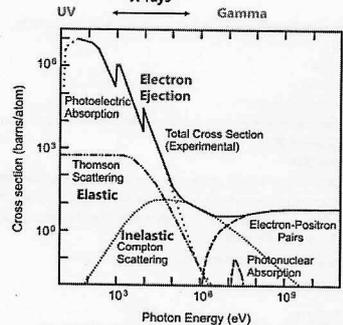


## Tertiary Fluorescence (→Fe→Cr)

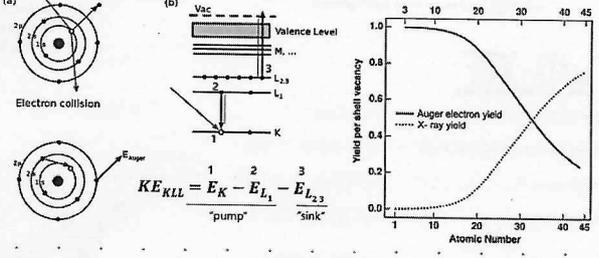


## X-ray Propagation through matter

- Linear absorption
  - per unit thickness [cm<sup>-1</sup>]
  - per unit mass density [g/cm<sup>3</sup>]
- Total mass attenuation of a sample is the sum of atomic percents of its components
  - $\mu_s = \sum X_i \mu_{s,i}$
- Attenuation is due to photoelectric absorption (τ) and/or scattering (σ)
  - $\mu_s = \tau + \sigma_{\text{comp}} + \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{incoh}}$



## Auger Electron Spectroscopy



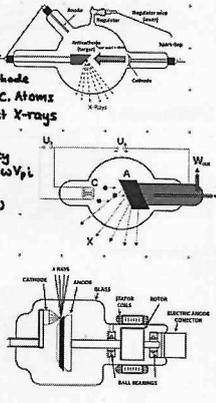
- "X-rays" wurden 1895 von W.C. Röntgen bei Untersuchungen an Kathodenröhren entdeckt.
- Röntgenstrahlung ist der kurzwellige (hochenergetische) Spektralbereich von 0,01 - 10 nm (ca. 0,1 - 100 keV).
- Linien Röntgenemission ist durch Übergänge von Kernelektronen hervorgerufen
- Das Moseley-Gesetz diktiert eine Abhängigkeit zwischen Fluoreszenz und Ordnungszahl
- Kontinuum „Bremsstrahlung“ ist durch Stöße von freie Elektronen hervorgerufen
- Übergänge zur Vakuumkante hinaus führen zur Röntgenabsorption und Photoemission
- Die Ausbreitung durch Materie wird verhindert (Massenschwächungskoeffizient)

## X-ray Sources

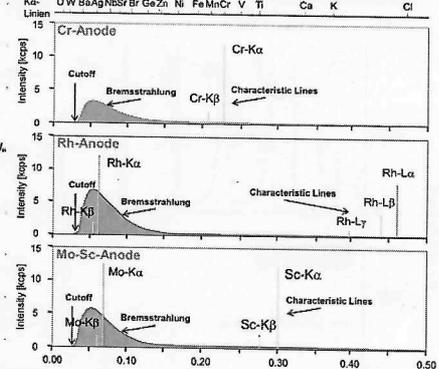
- natural
  - astrophysical
  - radionuclides
  - ambient background
- scientific
  - radio-pharmaceuticals
  - X-ray tubes
  - X-ray laser
  - synchrotron
  - cyclotron
- astrophysical
  - Coronal Cloud Temperature Objects
    - Galaxy Clusters
    - Quasars
    - Seyfert Galaxies
    - Black Holes in Active Galactic Nuclei
    - Supernova Remnants
    - Binary Stars with a White Dwarf
    - Neutron Stars
  - Solar System Bodies
    - Sun
    - Moon
    - Comets

## X-ray Tubes

- Stationary Cold Cathode
  - Applied Voltage: 5 kV or less
  - Bremsstrahlung at Anode
  - Characteristic X-ray of A.C. Atoms
  - Anh. Cath. tilted to Extract X-rays
- Stationary Hot Cathode
  - Poor Conversion Efficiency
  - Large Heat Load:  $W_{\text{heat}} = \omega V_i$
  - $\omega =$  waveform factor
  - $V_i =$  peak AC voltage (V)
  - $i =$  tube current (mA)
  - the Anode Aging is Fast
- Rotating Anode Tube
  - Focal Spot > 2000°C
  - Anode is W-Rh on Target
  - Rh makes more Ductile and Resistant
  - Mo conducts the Heat
  - Graphite Stores the Heat and make the Anode lighter



## X-ray Tube Spectrum as a Function of Anode



## Radionuclides (Portable Sources)

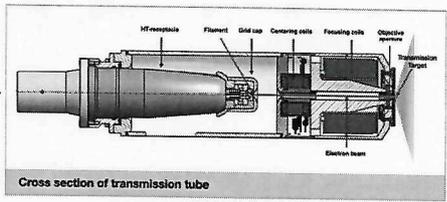
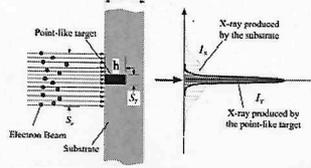
- Nuclide that is unstable due to excess energy
- Decay mechanisms (→ Ionizing Radiation)
  - Alpha Emission (Z-2, A-4)
  - Beta Emission (Z+1)
  - Electron Capture (Z-1)

## Kramers Formula

$$I(\lambda) = k \left( \frac{Z}{\lambda_{min}} - 1 \right) \frac{1}{\lambda^2}$$

## Microfocus X-ray Sources

- The head of an X-ray transmission tube contains a slide-like "target", which is covered with a very thin layer of tungsten. Layer has a thickness of 4-10 microns
- Transmission target is hit by a focused electron beam in the focal spot.
  - Size of focal spot at sharpness of X-ray image
  - The bigger the focal spot, the higher the geometric unsharpness
  - For high resolution, small focus spot is inevitable.



## Beamline User Facilities

- Synchrotrons
  - 3<sup>rd</sup> Generation User facilities
  - Tunable X-rays
  - Brightness of  $10^{24}$  photons  $\frac{1}{s \cdot mm^2 \cdot mrad^2 \cdot 0.1\% \cdot B.V.}$
- FELs (Free Electron Lasers)
  - 4<sup>th</sup> Generation Beamlines
  - Spatially coherent pulses (100%)
  - Increased brightness  $10^{23}$  photons  $\frac{1}{s \cdot mm^2 \cdot mrad^2 \cdot 0.1\% \cdot B.V.}$
  - Shorter pulse duration (0.04 picoseconds)

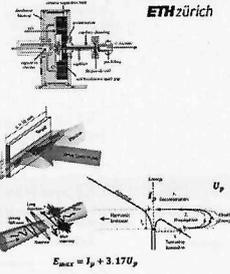
## Brightness of a Light Source

- Brightness
  - Power density per Solid Angle and Bandwidth
  - $B = \frac{[W]}{[m^2][\theta][\Delta\lambda]}$

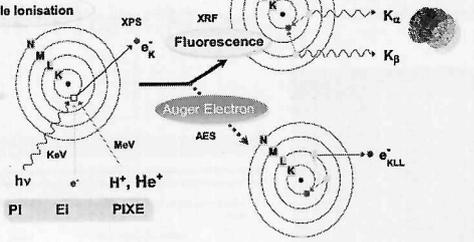
- Röntgenstrahlung kommt sowohl in der Natur als auch in der Technik für wissenschaftliche Anwendungen vor.
- Radionuklide werden für tragbare Röntgenfluoreszenzspektrometer („Pistolen“) verwendet
- Die Vakuumkathodenröhre ist die am weitesten verbreitete Labor Röntgenquelle
  - Spannung und Strom erlauben die Steuerung der Ausgangscharakteristik
  - Drei verschiedene Architekturen wurden verglichen
- Die Selbstabsorption kann den Emissionswirkungsgrad verringern (an den Absorptionskanten weist die Kurve eine Delle auf)
- Die Anwendung in verschiedenen Bereichen impliziert eine sehr unterschiedliche Röntgendosis, e.g. Medizin, Analytik, Sicherheit, u.s.w.
- Für bildgebende Anwendungen oder "photonenhungrige" Experimente ist die Helligkeit wichtig
- Strahlführungen als Synchrotron- oder Freie-Elektronen-Laser sind der Stand der Technik
- Kompakte Systeme auf Forschungsebene werden in einigen Forschungsgruppen entwickelt

## Tabletop X-ray Laser

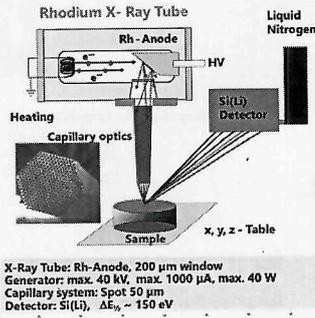
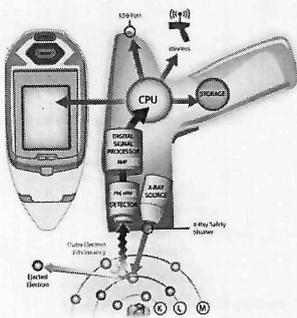
- Capillary discharge (CDL): A 2-by-20 mm capillary confines a plasma discharge column. Amplified Spontaneous Emission (ASE) happens on a single-pass by means of stimulated emission. This requires compression to hot and dense conditions. Compression happens by means of the pinch effect.
- Laser-produced plasma (ASE-XRL): A line-focus triggers a plasma column from which ASE.
- High-harmonic generation (HHG): The oscillatory motion of photoelectrons under the action of a drive laser generate high frequencies at odd harmonics.



## Core Hole Ionisation

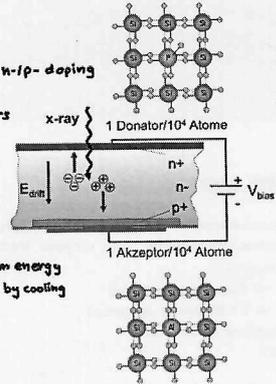


## ED-XRF



## Solid state Counter

- Single-crystal semiconductor with n-p-doping
- Voltage 0.3-0.9 keV
- X-ray photons induce e<sup>-</sup>/hole pairs
  - e<sup>-</sup> move toward the front
  - holes move toward the back
  - The Volt is measured
- e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> IP energy is 3.6 V (Si)
  - Many events per X-ray photon
  - Little statistical spread of the pulse amplitude distribution
- Advantage: high resolution at high photon energy
- Electronic & Thermal noise is mitigated by cooling
- Cryogenic operation requires vacuum to prevent condensation of moisture



## RSD

- $RSD = \frac{s}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} = 1/\sqrt{N}$
- R = count rate, t = counting time
- RT = tot. # of counts N, RSD = rel. Stand. Deviation.
- $RSD_s = \frac{1}{\sqrt{(R_{peak} - R_{background}) \cdot t}}$
- R<sub>peak</sub> = count rate on-peak
- R<sub>background</sub> = count rate background

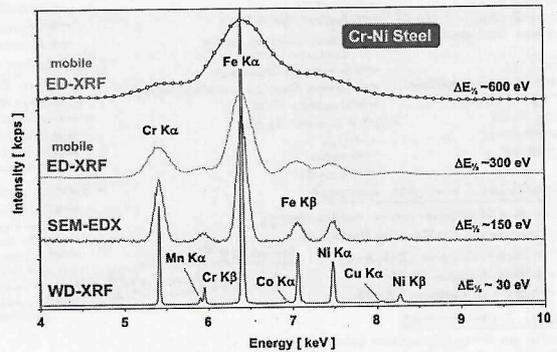
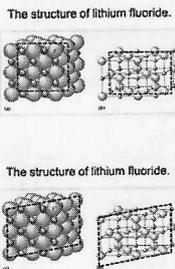
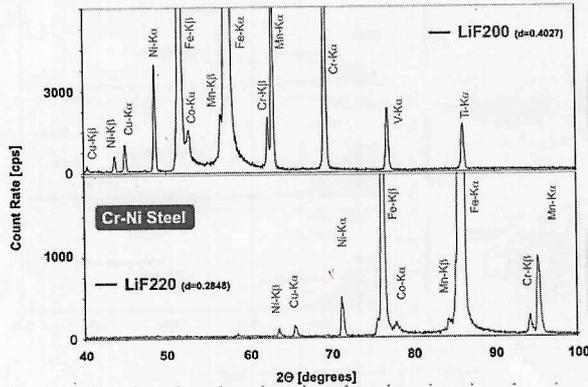
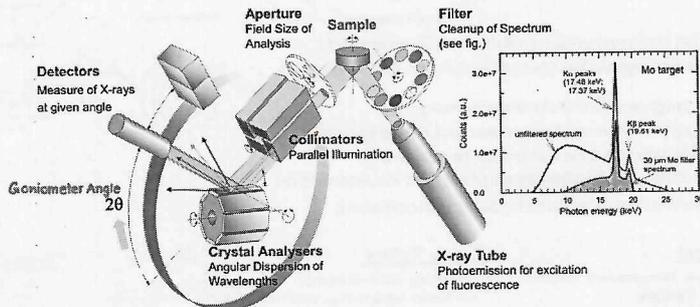
## LOD

- LOD = Limit of Detection
- $LOD = \frac{3}{\mu} \cdot \frac{R_{avg}}{t_{tot}/2}$

- Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie hat vier wesentliche Vorteile:
  - Zerstörungsfrei
  - Räumlich aufgelöst
  - Elementarer Kontrast
  - Minimale Probenvorbereitung
- Die Röntgenfluoreszenzanalyse wird mit zwei alternativen Architekturen durchgeführt:
  - Wellenlängendispersiv (WD)
  - Energiedispersiv (ED)
- Die Vakuumkathodenröhre ist die am weitesten verbreitete Labor Röntgenquelle
  - Spannung und Strom erlauben die Steuerung der Ausgangscharakteristik
- Festkörperzähler (hohe Auflösungsvermögen) Röntgendetektoren werden in der ED Fluoreszenzspektrometrie eingesetzt
- Kohärentes Röntgenlicht wird mittels Polykapillar gewonnen

## WD-XRF

Element Menu	>80
Throughput (Runs per Unit Time)	~50 per Hour
Sample type	Solid, Powder, Liquid, Gas
Limit of Detection	>0.01 %
Spectral interferences	Higher Line Resolution
Accuracy (True Value)	< 2 % relative
Precision (Value Spread)	< 0.5 % relative
Dynamic range (Least to Highest)	5 orders of magnitudes



## Gas proportional counter

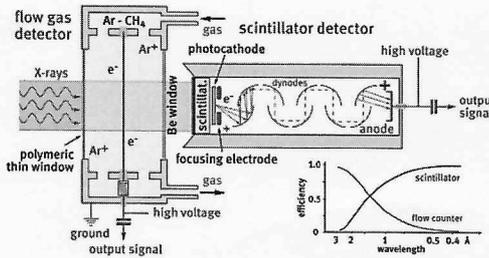
- mechanisms of Photon Absorption
  - knock-out inner shell electron from gas atom ("escape peak")
  - knock-out valence electron:  $KE = E_{\text{photon}} (Ar^+ + e^- \text{ Pairs Formation})$
- $Ar^+$  is neutralized at the grounded metal shell
- $e^-$  accelerate to the wire, colliding with Ar atoms
- The avalanche ionization leads to gains of  $10^4$
- X-ray absorption scale: 0.1 - 0.2  $\mu s$ ; Dead Time
  - many  $e^-$  in a short time lower the wire potential
  - it takes a time of 1  $\mu s$  for the wire to recover to its potential
  - in this lapse the detector is blind (wire tension is lost)

## Pulse Amplitude Distribution

- The most probable number of charge pairs ( $N$ ) is approximated by  $p \sim E_{\text{photon}} / (21.6 \text{ eV})$
- The spread of charge pairs ( $\Delta N$ ) distribution (standard deviation) is  $s \sim \sqrt{N}$

## Scintillation counter ( $\Delta E_{\text{ph}} = 3200 \text{ eV}$ )

- Thorium-activated NaI crystal sealed to a photomultiplier window
- Scintillation: generation of visible-light photons at a light-sensitive crystal
- The visible-light photons strike the photocathode to emit  $e^-$
- Gain of  $10^4$  in the dynodes of the PMT
- Advantage: can fully absorb high energy X-rays

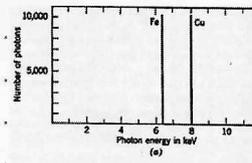


## Scaled Counter

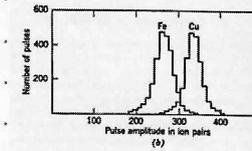
- Gas mixture ( $Ke, Ar, He, CH_4$ ) is static
- Wavelength  $< 3 \text{ \AA}$
- HV (High Voltage):  $\pm 1.5 - 2 \text{ kV}$
- Window: mica or Be

## Flow Counter

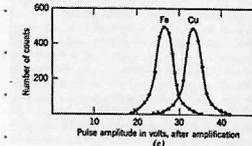
- Gas-in / Gas-out + Thick Window
- Wavelength:  $2 - 10 \text{ \AA}$ 
  - Gas mixture: 90% Ar / 10%  $CH_4$
  - Window: Quartz - with Mylar film
- Wavelength:  $> 10 \text{ \AA}$ 
  - Gas mixture: 10% He / 90%  $CH_4$
  - Window: Polypropylene or Formvar



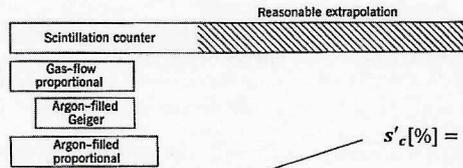
a) True Lines



b) Pulse Counting



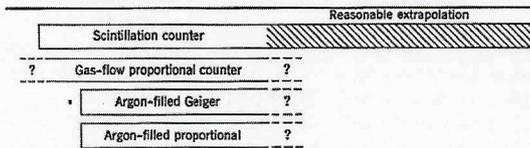
c) Amplification & Discrimination  
- Baseline (lowest)  
- Window (highest)



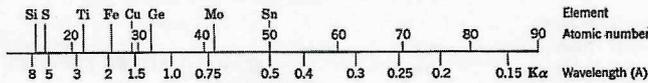
$$s'_c [\%] = 100 \frac{\sqrt{N_{\text{tot}} + N_{\text{bkg}}}}{N_{\text{tot}} - N_{\text{bkg}}}$$

$N_{\text{tot}} = \text{Total Counts}$   
 $N_{\text{bkg}} = \text{Background Counts}$

Estimated high precision range.  $s'_c$  at worst 1 part per 1000



Estimated moderate precision range.  $s'_c$  at worst 1 part per 100



- Die Röntgenfluoreszenzanalyse wird mit zwei alternativen Architekturen durchgeführt:
  - Wellenlängendispersiv (WD)
  - Energiedispersiv (ED)
- Die Vakuumkathodenröhre ist die am weitesten verbreitete Labor Röntgenquelle
  - Spannung und Strom erlauben die Steuerung der Ausgangscharakteristik
- Die Wellenlängendispersion wird mit einem Kristall nach dem Bragg'schen Gesetz erreicht
- X-ray Diffraction (XRD) basiert auf ein ähnliches Prinzip, ist jedoch ganz andere Methode für die Auflösung einer Gitterstruktur (dagegen XRF ist für die Elementanalytik)
- Drei verschiedene Röntgendetektoren werden in der Fluoreszenzspektrometrie eingesetzt
  - Gasproportionaler Zähler (niedrige Energien)
  - Scintillationszähler (höhere Energien)
  - Festkörperzähler (hohe Auflösungsvermögen)
- Das Auflösungsvermögen ist bei den verschiedenen Architekturen unterschiedlich

## Energy-Dispersive

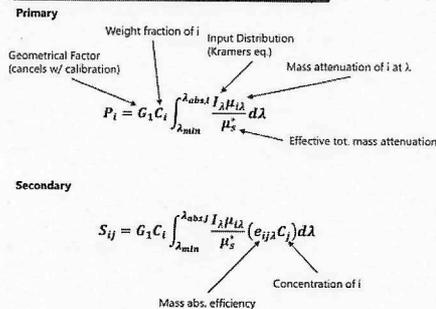
- Source - Sample - Detector
- Resolution depends on Detector
  - Spectral deconvolution routines introduce error due to counting statistics
- Background filtered out
- Efficiency due to simpler setup and shorter path
- Lower Price < 150k
- Portable Systems Possible or Integrated in Electron Microscopes

## Wavelength-Dispersive

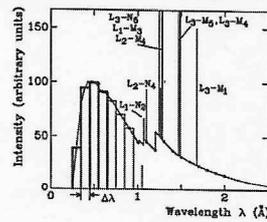
- Source - Sample - Collimator/Analyser-Detector
- Resolution depends on Collimator/Analyser
  - Resolution is excellent: No Need for Deconvolution
- Background given by continuum (for direct radiation flux)
- Efficiency losses at Analyser
- Higher Price > 120k
- Stand-Alone Lab Machines also with Multiple Tubes and Multiple Analysators

## Problems for Quantification

### 1) Fluorescence from Sherman eq.

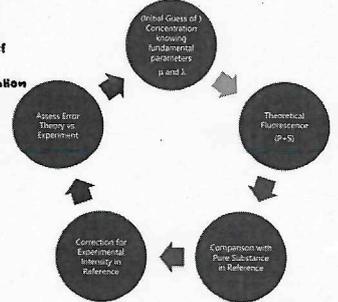


### 2) Exact X-ray spectral distribution



### 3) Determine the material's composition

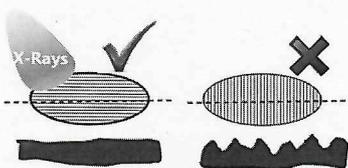
- make initial composition estimate
- calculate the rel. int. for that composition:  $R_i = \frac{I_{i, \text{meas}}}{I_{i, \text{ref}}} \left( \frac{P_i + S_i}{P_{i, \text{ref}} + S_{i, \text{ref}}} \right)^{-1}$
- Compare the measured rel. int.
- improve the estimate based on deviation
- repeat until convergence as  $C_{i, \text{meas}} = \frac{R_i \cdot I_{i, \text{ref}}}{I_{i, \text{meas}}} C_{i, \text{ref}}$



## Sample Preparation

### Solids Surface Polishing

- Furrows orientation longitudinal



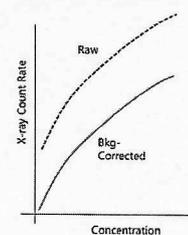
- Smoothness is more critical for low atomic number elements
  - for 10% absorption: roughness < path length

### Sample prep. of liquids

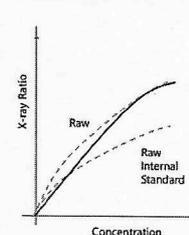
- Advantages**
- Smooth Surface
  - Easy to prepare standards
  - Possible to add Internal Standards
  - "On-stream" analysis
  - Possible to solidify by
    - Freezing
    - Gelification
    - Grease
- Risks**
- Volatility (e.g. Gasoline)
  - Formation of Bubbles (inverted cell)
  - Lower density / absorption (thick cell)
  - Risk of photo-precipitation

### Calibration Curves

Total line intensity (a) or line minus background (b)

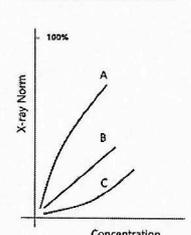


Relative intensity with respect to a pure substance



### Fundamental Parameter (FP) Method

Multicomponent systems with a variety of compositions A, B, C



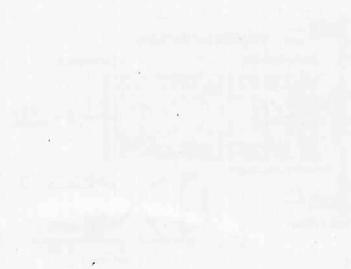
### Calibrations for Liquids and Powders

- Set of calibration standards with increasing concentrations are possible
- Powder samples can be diluted and fused in borax to form an homogeneous solid solution
- "Claissé Procedure":
  - 100 mg in a Pt crucible
  - Add 10 g of borax as fluxer (Na, Li)
  - Pt crucible is heated and the sample melted
  - Agitation hasten homogenization
  - Cool slowly to room temperature
- Internal Standards (IS):
  - Only for analytes < 10%
  - IS amount should be close to target analyte
  - If target analyte > 10%, adding IS alters the matrix
  - IS should close to target in atomic number
  - IS must be homogeneous in the sample



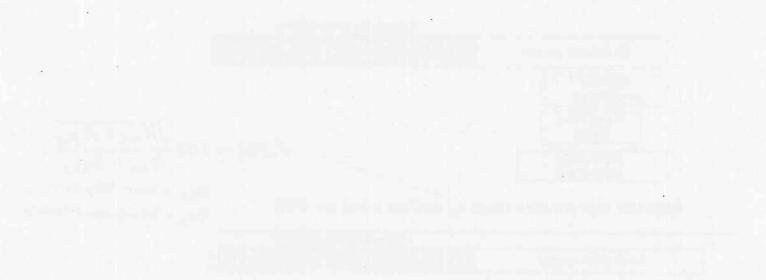
Section 1  
The first part of the report discusses the background of the project and the objectives that were set at the beginning. It also outlines the methodology that was used to collect and analyze the data.

Section 2  
This section provides a detailed description of the data that was collected during the study. It includes information about the sample size, the variables that were measured, and the methods that were used to ensure the accuracy of the data.

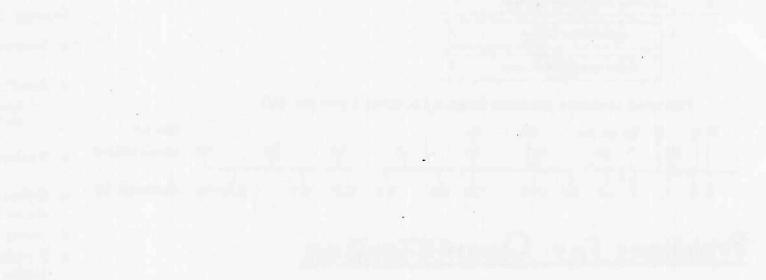


Section 3  
The results of the study are presented in this section. It includes a summary of the key findings and a discussion of their implications. The data shows that there is a significant correlation between the variables that were studied, and this has important implications for the field of research.

Section 4  
This section discusses the limitations of the study and the directions for future research. It acknowledges that there are some constraints on the data and the methods that were used, and it suggests ways in which the study could be improved in the future.



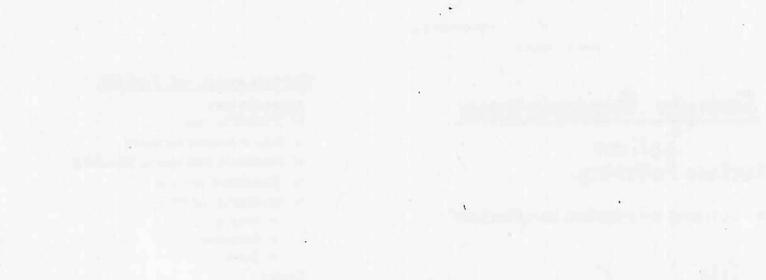
Section 5  
The conclusion of the study is presented in this section. It summarizes the main points of the report and reiterates the importance of the findings. The study has provided valuable insights into the relationship between the variables that were studied, and these insights will be useful for future research in this area.



Section 6  
This section provides a detailed discussion of the implications of the study. It explores the ways in which the findings can be applied in practice and the potential benefits that could be realized. The study has shown that there are important implications for the field of research, and these implications should be taken into account in future work.



Section 7  
The final section of the report is a list of references. It includes citations for all of the sources that were used in the study, and it provides information about the authors and the titles of the works. This section is an important part of the report, as it allows readers to find the original sources of the information that was used.



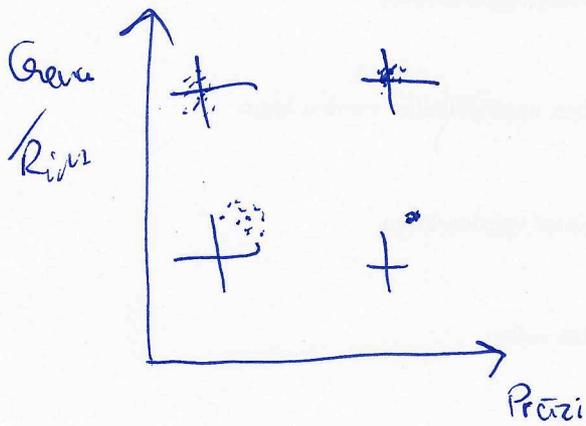
Section 8  
This section provides a detailed discussion of the implications of the study, similar to the one in Section 6. It explores the ways in which the findings can be applied in practice and the potential benefits that could be realized. The study has shown that there are important implications for the field of research, and these implications should be taken into account in future work.



# Elementanalytik I + II

Prof. Günther, Dr. Schwarz

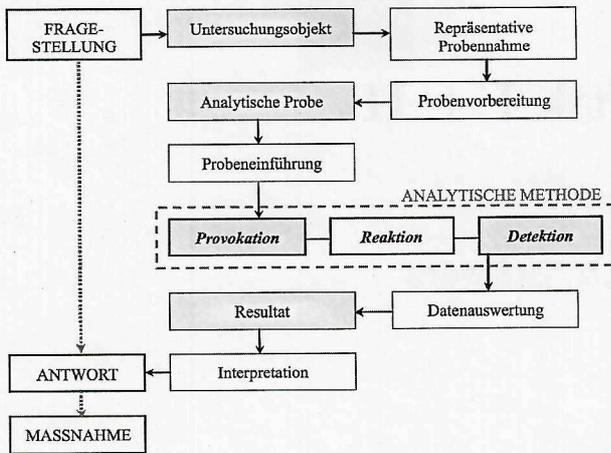
Zusammenfassung von Manuel Kober-Czerny  
Zürich, 29. Juli 2015



# 1 Grundlagen

## 1.1 Definitionen

Eine chemische Analyse findet immer nach demselben Schema statt:



Die Probennahme ist dabei die größte Fehlerquelle.

### Fragen von einem Analytiker

1. Was soll untersucht werden?
2. Welche Konzentration wird erwartet?
3. Wie sieht die Matrix aus (Matrixeffekte) ?

Diese Dinge beeinflussen die Wahl der Probennahme und der Analysemethode.

### Blindwert

Entspricht einem Messwert wenn kein Analyt vorhanden ist (Untergrundrauschen)

### Nachweisgrenze

Grenze bei der ein Messwert gerade noch vom Untergrundrauschen unterschieden werden kann

### Bestimmungsgrenze

Grenze bei der ein Messwert zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden kann.

### Matrix

Alle Bestandteile einer Analysenprobe, die nicht analysiert werden sollen

### Dynamischer Bereich

Möglichst linearer Bereich in dem eine Messung durchgeführt werden kann (zwischen Bestimmungsgrenze und Messgrenze des Gerätes)

## 1.2 Probennahme (Tab. 1.1)

Jede Probennahme muss eine REPRÄSENTATIVE PROBENNAHME sein. Dabei ist auch die Probenlagerung entscheidend (Wässrige Lösungen werden angesäuert, damit die Gefäßwände Kationengesättigt sind). Für die Probennahme selber gilt die Faustregel:

**Je konstanter die Messgröße, desto ungeordneter die Messpunkte.**

Daraus ergeben sich: Systematisches Raster, X- oder W-Form oder polare und kreisförmige Raster.

### Flüssigkeiten

ZEITPROPORTIONAL: immer im gleichen Zeitintervall die gleiche Menge

DURCHFLOSSPROPORTIONAL: gleiches Zeitintervall aber unterschiedliche Menge

VOLUMENPROPORTIONAL: unterschiedliches Zeitintervall aber gleiche Menge

### Feststoffe

Feststoffproben werden homogenisiert und durch VERJÜNGEN in kleinere Analyseproben aufgeteilt.

## 1.3 Probenvorbereitung

Das Ziel der Probenvorbereitung ist es, die Probe in flüssiger Form vorliegen zu haben und die Konzentration zwischen der NACHWEISGRENZE und der DETEKTORSÄTTIGUNG einzustellen.

### Flüssigkeiten (gleiche Viskosität wie $H_2O$ )

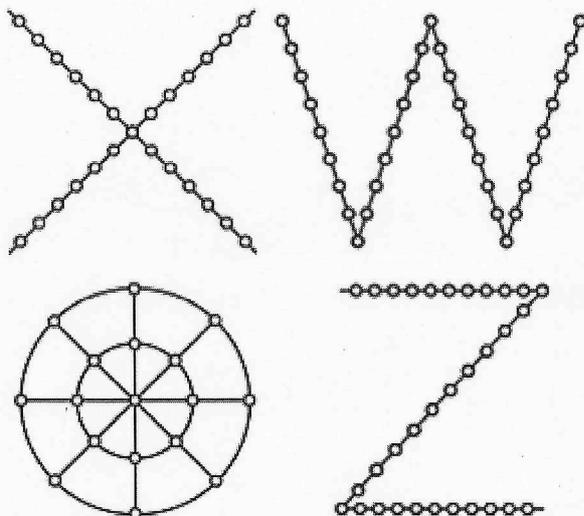
Die Proben werden angesäuert (mit  $HNO_3$  unter den pH 1) oder Ionen komplettiert, damit sie stabilisiert werden und ein diffundieren in die Gefäßwände verhindert wird. Verdünnen der Lösung kann die Matrixeffekte minimieren.

### Feststoffe und Öle

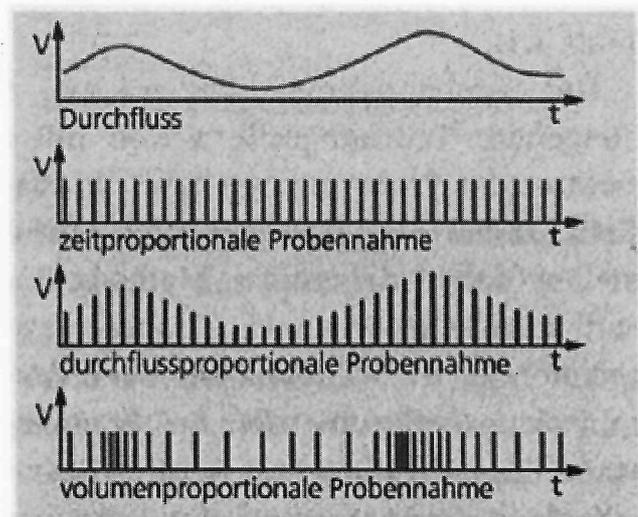
Die Verarbeitung erfolgt immer mittels eines SAUREN AUFSCHLUSSES. Es wird meist ein Spike zugegeben. Je nach Material können andere Säuregemische verwendet werden (Siehe Tab. 1.2 im Anhang). Man unterscheidet zwischen einem OFFENEN und GESCHLOSSENEN Aufschluss; die nur bei der Analyse von leicht flüchtigen Analyten beachtet werden müssen. Um ein möglichst exaktes Ergebnis zu bekommen gibt es zwei entscheidende Faktoren zu beachten:

VERSCHMUTZUNGEN können verhindert werden, indem man hochreine Säuren in gereinigten Gefäßen verwendet. Störionen müssen bei der Wahl der Säuren beachtet werden.

VERDÜNNUNG tritt beim Aufschluss automatisch ein. Meistens ist das von Vorteil, außer bei der Ultra-Spurenanalytik.



Bodenproben o.Ä.



Flüssigkeitsproben

Tab. 1.2: Verschiedene Säuregemische

Reagenzien	Anwendung	Bemerkungen
HCl / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / HNO <sub>3</sub>	hochlegierte Stähle	Königswasser, die 3:1 (v/v) Säuremischung aus HCl und HNO <sub>3</sub> wird auch oft bei Teilaufschlüssen verwendet.
HCl / HNO <sub>3</sub>	Edelmetalle	
HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Spaltung organischer Verbindungen	Mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oder HClO <sub>4</sub> kann im offenen Aufschluss eine höhere Temperatur erreicht werden. Perchlorsäure kann jedoch zur Bildung hochexplosiver Salze führen, so dass diese <b>nie-</b> mals bis zur Trockne eingedampft werden darf.
HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
HNO <sub>3</sub> / HClO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
HNO <sub>3</sub> / HCl / HF	metallische Legierungen, silikatische Mineralien	HF ist hoch toxisch beim Einatmen und Hautkontakt! Beim Umgang mit HF muss unbedingt auf entsprechende Schutzkleidung und eine ausreichende Lüftung geachtet werden. Die Verwendung von HF-beständigen Gefäßen ist notwendig.
HNO <sub>3</sub> / HF / H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HF		

**Achtung!** Säuren können mit Metallionen schwerlösliche Salze bilden:

Sulfate	Löslichkeit	Halogenide	Löslichkeit
BaSO <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-9</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-23</sup>
PbSO <sub>4</sub>	2 · 10 <sup>-8</sup>	AgCl	2 · 10 <sup>-10</sup>
SrSO <sub>4</sub>	8 · 10 <sup>-7</sup>	CaF <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-10</sup>
CaSO <sub>4</sub>	2 · 10 <sup>-5</sup>	MgF <sub>2</sub>	6 · 10 <sup>-9</sup>

## 1.4 Quantitative Analyse

**Untergrundkorrektur** zieht den gemessenen Untergrund der Apparatur ohne Analyten von der Messung ab, damit nur das Signal vom Analyten relevant wird.

**Externer Standards** sind "Proben" mit fester Zusammensetzung und bekannter Konzentration des Analysen und werden zur Überprüfung vor, nach und während einer Messung von Proben eingebracht.

**Interner Standard** ist ein der Analytlösung und allen Kalibrationslösungen zugegebener Stoff in bekannter Konzentration, der dem Analysen in der zu messenden Größe ähnelt. Dadurch können Schwankungen des Messgerätes o.Ä. überprüft und ausgeglichen werden (siehe MS). Es gilt:

$$\frac{E_{\text{sample}(IS)}}{E_{\text{sample}(A)}} = E_{\text{standard}(IS)} E_{\text{standard}(A)}$$

IS: interner Standard, A: Analyt, E: Empfindlichkeit

$$\text{mit } I = E \cdot c$$

**Untergrundkorrektur** beinhaltet alle Störsignale einer Messung:

SIGNALUNTERGRUND: Vom Analyst hervorgerufene Signalantwort

INSTRUMENTELLER UNTERGRUND: Vom Gerät hervorgerufene Schwankungen

BLINDWERT: Signal der Kalibrierlösung ohne Analyst und Matrix (nur LSM)

LEERWERT: Signal der Kalibrierlösung ohne Analyst aber mit Matrix

**Matrixeffekte** sind alle Effekte die die Beschaffenheit einer Probe charakterisieren. Dazu gehören Konzentrationen anderer Stoffe, Viskosität, Feststoffverunreinigungen, usw.

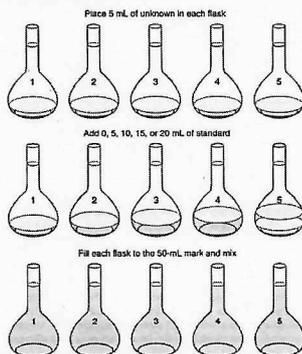
**Spike** ist ein in der Probe selbst nicht vorkommendes Element, das zugegeben wird, um zu überprüfen, dass die gesamte Probenmenge der Messung zugeführt wurde.

### Kalibrationsmethode

Diese Methode ist ein Relativverfahren bei dem die Intensität eines Signals als Funktion der Konzentration angesehen werden muss. Mit Hilfe von 5 Lösungen bekannter Konzentration (5-PUNKT-KALIBRATION), wird eine Kalibrationskurve aufgestellt und die Prozentpunkte können anhand dieser bewertet werden. Wichtige Dinge:

1. Die Kalibrationslösungen brauchen dieselbe Matrix (!), wie die Analytlösung.
2. Die Kalibrationskurve sollte eine Größenordnung über und unter dem zu messenden Wert ihre Grenzen haben.
3. Ist von Vorteil, wenn viele Proben gemessen werden sollen

### Standardadditions-Methode



Zunehmend mehr Standardlösung einer bekannten Konzentration wird immer zu derselben Menge Analyt zugegeben und auf dieselbe Menge aufgefüllt. Die Konzentration ergibt sich aus Intensität als Funktion der zugegebenen Standardlösung (conc.) mit Hilfe des Verdünnungsfaktors.

Die Standardaddition ist eine 1-PUNKT-METHODE.

Zu beachten:

1. Matrixeffekte werden umgangen.
2. Sehr kleine Konzentrationen können bestimmt werden.

## 1.5 Statistik

### 1.5.1 Resultatangabe

Alle Ergebnisse werden als  $\bar{x} \pm t_{n-1} \cdot \frac{s_x}{\sqrt{n}}$  angegeben.

### 1.5.2 Validierung der Messung

Die Messungen müssen in jedem Fall validiert werden auch wenn sie sehr präzise sind, da sie noch immer vom wahren Wert entfernt sein können.

**Referenzmaterialien** sind Vergleichsproben, die man käuflich erwerben kann. Ihre Zusammensetzung und Matrix ist exakt bekannt. Mit ihnen kann eine Messung wiederholt werden. Oder man bedient sich der Informationen verschiedener Datenbanken (z.B. NIST).

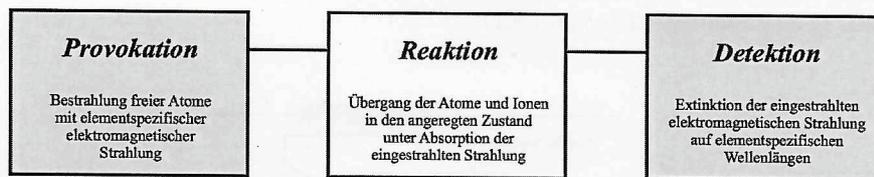
**Vergleich mit anderen Methoden** kann ein Ergebnis validieren, wenn man zwei sehr verschiedene Messverfahren wählt (SF-MS und Q-MS reicht nicht aus)

**Zertifizierte Chemikalien** werden ausschließlich verwendet. Dadurch können Verunreinigungen durch Chemikalien, die zur Probenvorbereitung verwendet wurden weitestgehend ausgeschlossen werden oder sind genau bekannt.

**Wiederholbarkeit** wird genutzt, indem man die Probe mit samt einer genauen Anleitung an andere Laboratorien verschickt, welche die Probe ebenfalls untersuchen und alle Messwerte vergleichen.

**Ringversuche** dienen dem Vergleich verschiedener Laboratorien. Eine bekannte Probe wird an Laboratorien verschickt und die Ergebnisse verglichen. So können Messfehler in anderen Laboratorien vorher erkannt werden (engl. Round Robin).

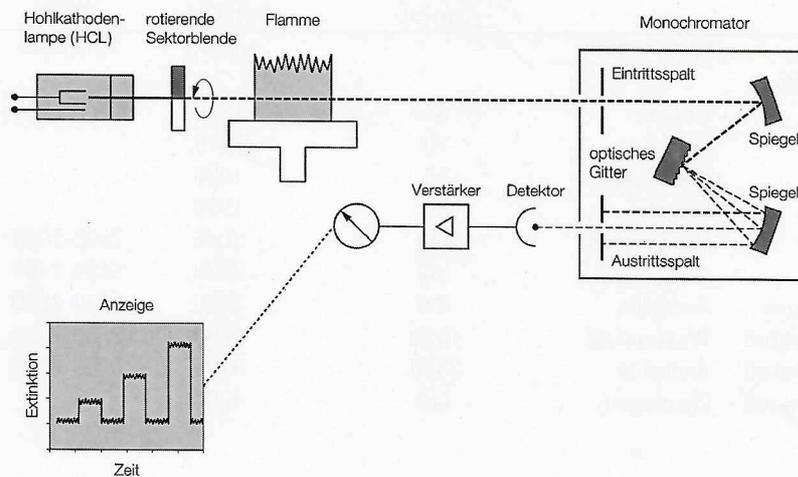
## 2 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)



AAS

### 2.1 Allgemein

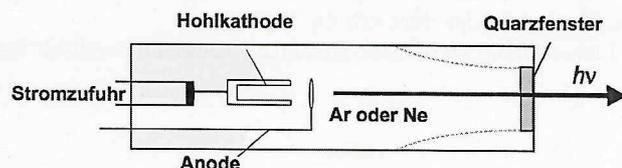
Das Prinzip der AAS basiert auf der Entdeckung der Fraunhofer Linien, welche für jedes Element charakteristisch sind und nur bei freien Atomen beobachtet werden können. Zusätzlich wird der Fakt, dass jedes Element, das Strahlung einer Wellenlänge absorbiert genau diese auch emittiert, herangezogen. Die Intensität wird vor und nach der Flamme gemessen. Konzentrationen können aus den PEAKFLÄCHEN über das LABERT-BEER-GESETZ ermittelt werden.



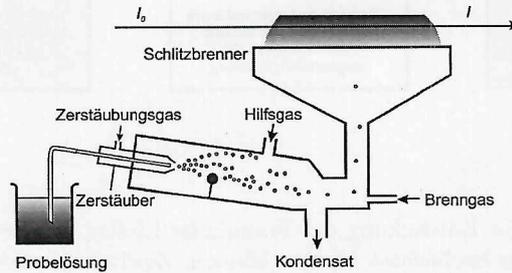
### 2.2 F-AAS (Flammen - AAS)

Datenverfassung	Langsam
Probenart	flüssig (evntl gasf./fest)
Nachweisgrenze	0.1 mg/kg
Kalibrierung	Vergleich mit Referenz
Präzision	1%
Dynamischer Bereich	3 Größenordnungen
Nutzbarer Bereich	0.1-100 mg/kg

**Hohlkathodenlampe (HKL):** Die Lampe besitzt eine Kathode aus dem zu messenden Element und ist mit einem Gas (meist Ar oder Ne) gefüllt. Die Gas-Teilchen werden an der Anode ionisiert und beschleunigen in Richtung Kathode. Dort atomisieren sie Kathodenmaterial und regt die Atome an. Beim zurückfallen in den Grundzustand emittieren sie die gewünschte Wellenlänge. Zu hohe Stromstärken an der Lampe führen zu SELBSTABSORPTION durch zu hohe Atomdichte in der Lampe; man erkennt einen Doppelpeak statt einer Gaussglocke.



**Die Flamme:** Die Flamme besteht aus einem Zerstäuber, einer Mischkammer und einem Brenner. Mit ca. 1 ml/min wird die Probe im Mischraum mit dem Brennerpass gemischt und in die Flamme eingeführt. Das Brennerpass besteht aus einem BRENNGAS und einem OXIDANS. Durch die richtige Kombination können Temperaturen zwischen 300 und 3000 °C eingestellt werden (Tab. 2.1).



Tab. 2.1: F-AAS Brennergas-Gemische

Tabelle 3.2: Gasgemische und ihre Flammentemperaturen.

Oxidans	Brenngas	Brenngeschwindigkeit [cm/s]	Temperatur [°C]	Bereich [°C]
Argon + Luft	Wasserstoff		400	300-1000
Luft	Erdgas	55	1840	1700-1900
Luft	Methan	70	1875	
Luft	Kohlengas	55	1900	
Luft	Propan	80	1930	
Luft	Wasserstoff	440	2045	2000-2050
Luft	Acetylen	160	2300	2125-2400
Lachgas	Acetylen	180	2750	2650-2800
Sauerstoff	Wasserstoff	1150	2660	2550-2700
Sauerstoff	Acetylen	2480	3100	3060-3155
Sauerstoff	Cyanogen	140	4500	

**Vorteile:**

1. billiger als ICP oder IC
2. Alle Metallionen können nachgewiesen werden.
3. Nachweisgrenze liegt bei 1-100 ppb; Messbereich zwischen 50 ppb und 1 ppm

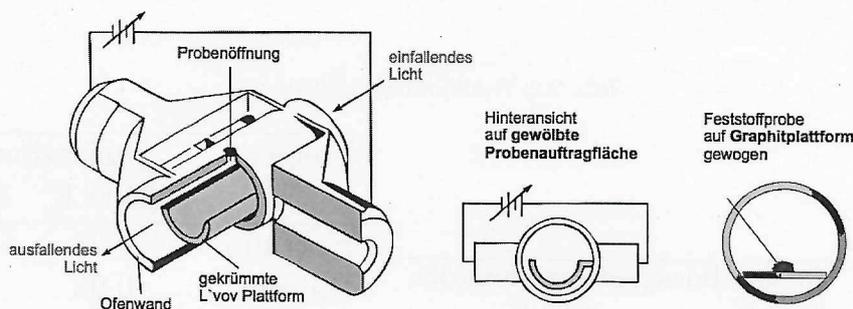
**Nachteile/ Probleme:** (siehe Tab. 2.2)

1. EIGENABSORPTION des Gasgemisches, wenn die Absorptionslinien des Analysen sehr kurzwellig sind (Se und As)
2. TEMPERATUR: Es können nur Elemente gemessen werden, die atomar und gasförmig vorliegen
3. DISSOZIATION: Metallatome können mit den richtigen Partnern Moleküle oder Salze bilden und werden nicht detektiert. Verhindern kann man dies durch die Zugabe eines Befreiungsreagenzes unterbinden (z.B. Calcium in Gegenwart von Phosphor)
4. BRENNER ist sehr ineffizient und benötigt eine große Menge an Analytlösung
5. IONISIERUNG führt zu einer Nicht-Detektierung des Analyten. Umgehen kann man dieses Problem durch die Zugabe eines leicht ionisierenden Elementes (z.B. La), dadurch erhöht sich der Partialdruck der Elektronen.
6. STREUPROZESSE treten nach dem Rayleigh-Gesetz auf und sind bei geringer Analytkonzentration zu vernachlässigen. Daher gibt es für jedes Element einen linear-dynamischen Bereich, in dem gemessen werden kann.
7. LINIENUMKEHR entsteht durch die ungleiche Hitzeverteilung innerhalb der Flamme. Am Rand ist es kühler und die Absorption ist dort erhöht.
8. LINEAR DYNAMISCHER BEREICH: Elementspezifisch festgelegter Messbereich

## 2.3 ETA-AAS (Graphitrohr-AAS)

Datenw erfassung	langsam
Probenart	flüssig (evntl gasf./fest)
Nachweisgrenze	0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Kalibrierung	Vergleich mit Referenz
Präzision	3%
Dynamischer Bereich	3 Größenordnungen
Nutzbarer Bereich	0.2-200 $\mu\text{g}/\text{kg}$

**Graphitrohr (GF oder ETA):** Anstelle der Flamme wird ein Graphiten zum Heizen der Probe genommen. Die Probe wird auf eine Elektrode (Schiffchen) aufgetragen, getrocknet und dann in die Probennummer eingebracht. Der Ofen ist programmiert und durchläuft verschiedene Temperaturen : TROCKNUNG (50-120 °C) - VERASCHUNG (200-600 °C) - ATOMISIERUNG (1500-2000 °C) - AUSHEIZEN (2700-3000 °C) - ABKÜHLUNG



- Vorteile**
1. Auch für manche Feststoffproben geeignet
  2. Weniger Analyt benötigt

### Nachteile

1. LICHTSTREUUNG durch große Analytkonzentration in der Messzelle
2. VERASCHUNG kann bei zu hoher Temperatur zur Verflüchtigung der Analytmoleküle führen. Es können **Isoformierungshilfen** oder **Matrixmodifier** zugegeben werden, um die Pyrolysetemperatur der Matrix herabzusetzen oder den Analyten in eine thermisch stabilere Form zu überführen

## 2.4 Hydrid-Technik

Leichtflüchtige Elemente (Hg, Sb, Sn, Te, As und Bi) werden in einer Vorkammer mit  $\text{NaBH}_4$  hydriert und so in die Gasphase überführt, bevor sie in die Flamme oder den Ofen gelangen. Es können tiefere Nachweisgrenzen erzielt werden:

As, Bi, Se, Te bei 0.02  $\mu\text{L}/\text{L}$

Sb bei 0.1  $\mu\text{L}/\text{L}$

Sn bei 0.5  $\mu\text{L}/\text{L}$

## 2.5 Kaltdampftechnik (Amalgamtechnik)

Quecksilber wird aus einer Verbindung an einem Goldgitter amalgamiert (reduziert zu metallischem Quecksilber) und dann bei 500-700 °C verdampft. Es kann eine Nachweisgrenze von 1 ng/kg erzielt werden.

## 2.6 Untergrundkompensation

Absorption der Strahlung erfolgt nicht nur durch den Analyten sondern auch durch andere Bestandteile der Flamme, Interferenzen, ... Dies führt zu einer **Überbestimmung** der Analytkonzentration. Es gibt verschiedene Methoden die Untergrundabsorption zu kompensieren:

**Zeeman-Untergrundkorrektur:** Ein Magnetfeld richtet die Analytmoleküle aus. Ein rotierender Polarisator lässt abwechselnd senkrechte und parallele Strahlung durch. Die parallele wird vom Analyten und dem Untergrund absorbiert, während die senkrechte nur vom Untergrund absorbiert wird. Dadurch kann der Effekt des Untergrundes errechnet und abgezogen werden.

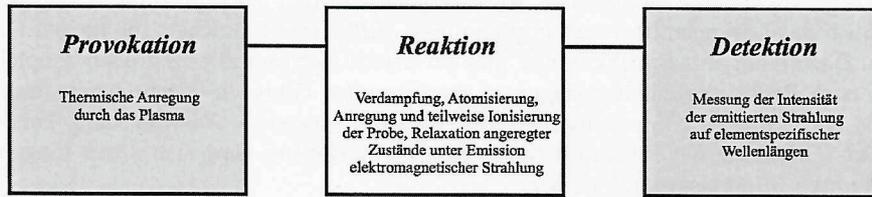
**Kontinuumstrahler:** abwechselnd werden die HKL und eine Kontinuumlampe (Deuterium oder Halogen) eingestrahlt. Dadurch lassen sich die Absorption des Untergrundes im Breitbandbereich feststellen und abziehen.

**gepulste HKL:** Ein kurzzeitiger Hochstrompuls löst in der HKL eine Linienverbreiterung aus und führt damit zu einer Untergrundkorrektur.

Tab. 2.2: F-AAS Messprobleme

Elemente	Dissoziationsgrad der Monoxide		Element	Ionisationsgrad	
	2500 K	3000 K		2500 K	3000 K
Barium	0.002	0.13	Natrium	0.25	0.92
Vanadium	0.15	0.33	Kalium	0.93	0.96
Calcium	0.08	0.60	Cäsium	0.91	0.999
Strontium	0.09	0.61	Calcium	0.001	0.52
			Strontium	0.009	0.85
			Barium	0.52	0.98

### 3 Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

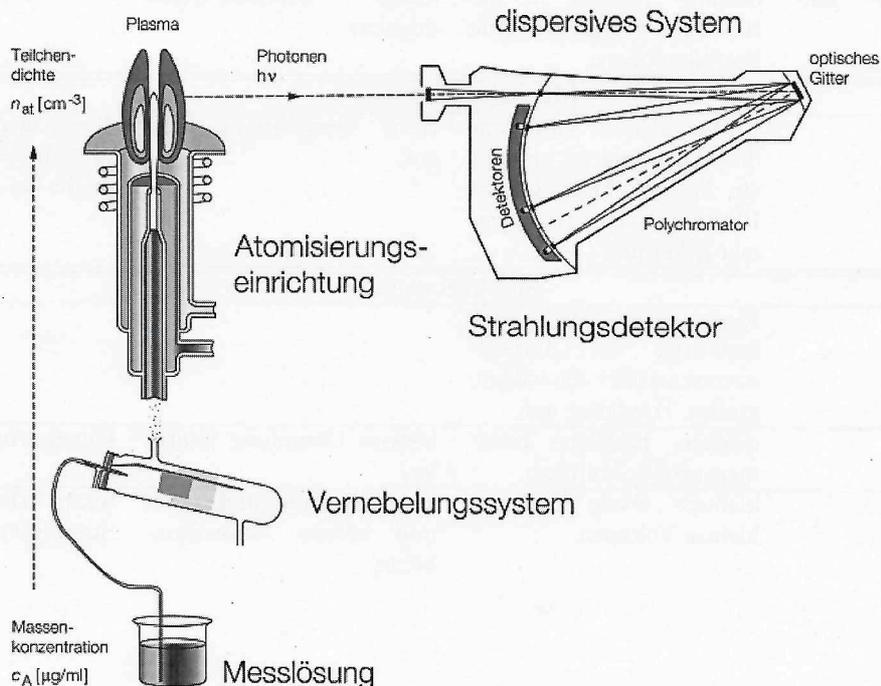


#### 3.1 Allgemein

Datenerfassung	simultan und sequentiell
Probendurchsatz	20-30 Proben/h (simultan) mit 20-50 Elementen ca. 10 Proben/h (sequentiell) mit 10-15 Elementen
Probenart	flüssig
Probenmenge	5 ml (simultan), 20 ml (sequenziell)
Nachweisgrenze	0.001-0.1 mg/kg
Kalibrierung	Vergleich mit Referenz
Präzision	1-2%
Nutzbarer Bereich	0.01-1000 mg/kg
Spektrale Interferenz	groß
chemphys. Interferenz	gering
Zusätze. Salzgehalt	ca 1%

ICP-OES

Eine der meist angewendeten OES-Methoden ist die ICP-OES (Inductively coupled plasma ...). Ein Plasma wird benutzt um Atome anzuregen, die dann elementspezifische Strahlung aussenden.



Der grobe Aufbau sind eine Fackel, ein Probenzuführungssystem und ein Spektrometer aus dispersivem System und Detektor.

### 3.2 Die Probenzufuhr

Um die Probe analysieren zu können muss die Energie im Plasma reichen, dass die Atome oder Moleküle ionisiert werden. Die Hydrid-Technik wäre eine Möglichkeit. Am häufigsten werden jedoch Lösungen zugegeben. Da in flüssigen Lösungen erst noch das Lösungsmittel verdampfen muss, dürfen nur Tröpfchen, die kleiner als 15  $\mu\text{m}$  sind in die Flamme gelangen. Dazu dient eine Sprühkammer und ein Zerstäuber (der alle zu großen Tröpfchen filtert). Die Zerstäuber werden je nach Probe gewählt nachdem man die folgenden Faktoren beachtet hat: Stabilität des Aerosols, Größenverteilung der Tröpfchen, Zerstäubereffizienz, Transportausbeute, Auswaschzeit. Vorsicht ist geboten beim **Memory-Effekt** (Erhöhung der Intensität durch Kontamination) er lässt sich durch längere Auswaschzeit und Spülen mit verdünnten Mineralsäuren beheben.

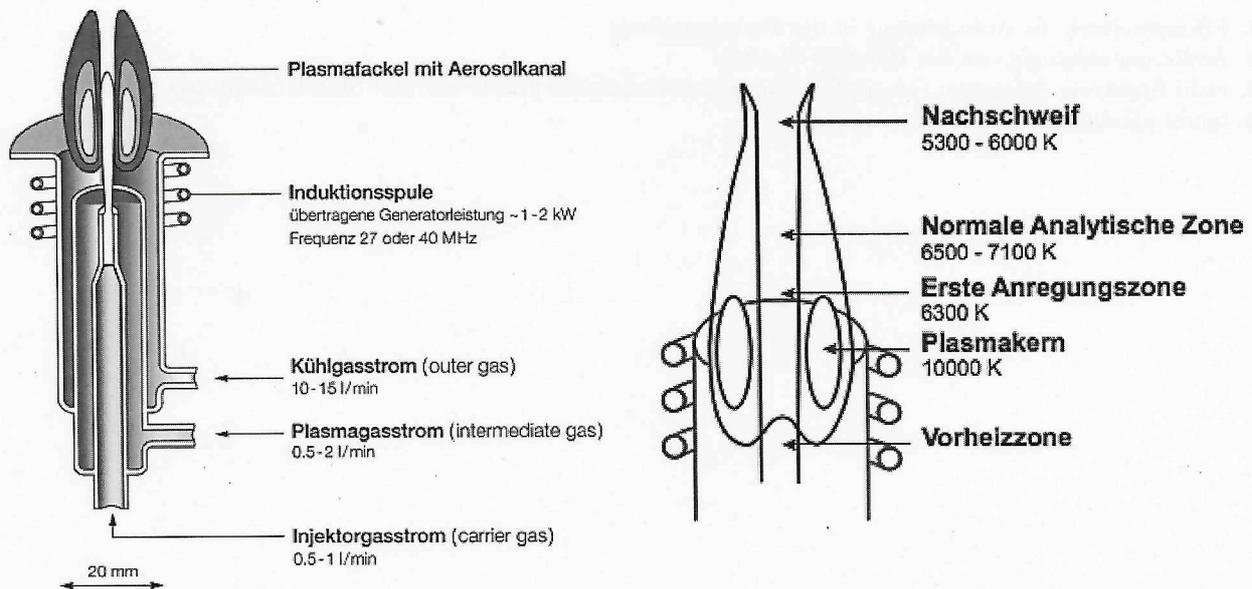
Name	Eigenschaften	Vorteile	Probleme
Pneumatische Zerstäuber			
konzentrische Zerstäuber (Meinhardt-Type)	Probenflüssigkeit wird durch eine Kapillare mit einem Zerstäubers gepresst und zerstäubt am verjüngenden Ende	sehr gute Nachweisgrenzen	verstopft leicht; nur geringe Matrixbelastung möglich
Cross-Flow- oder Knierohr-Zerstäuber	Injektorgas strömt senkrecht über die Probenkapillare; beide Kapillaren sind in eine Teflonkappe eingegossen	verringerte Verstopfungsgefahr; große Anzahl verschiedener Matrices messbar; es gibt austauschbare Düsen aus Korund (z.B. $\text{Al}_2\text{O}_3$ gegen HF) [geeignet für Umweltprobleme]	größere Tröpfchen und damit schlechtere Verneblungseffizienz
V-Spalt Zerstäuber	Proben münden in einen Gasfluss, der die vernebelt	hohe Matrixbelastungen möglich (auch viskose Proben); hohe Salzkonzentrationen messbar [oft Kombination mit Zyklon-Kammer]	auch Sharp-, GemCone- oder Burgener- verwendbar
mikrokonzentrische Zerstäuber	direkter Eintrag in die ICP Probenkapillare ohne Sprühkammern	kleine Probenmengen messbar	
Ultraschall Zerstäuber			
USN	Probe auf einer vibrierenden Quarzplatte erzeugt ein Aerosol. Meist ist die Platte mit einer Heizkammer gekoppelt	Hohe Zerstäubungseffizienz	übermäßige Matrixbelastung destabilisiert Plasma (nicht bei Heizkammer)
Sprühkammern			
Allgemein	Eine abrupte Richtungsänderung des Aerosolstroms sortiert die trägen, großen Tröpfchen aus		
Scott-Kammer	größere, längliche Kammer; großes Volumen	bessere Dämpfung (stabiler)	längere Auswaschzeiten
Zyklon-Kammer	kleinere, Ovale Kammer; kleines Volumen	kürzere Auswaschzeiten und höhere Aerosolausbeute	wenig Dämpfung (keine Stabilität)

### 3.3 Das Plasma

Plasma ist ein teilweise ionisiertes nach außen neutrales Gas (quasi 4. Aggregatzustand von Materie). Im Plasma liegen Atome, Moleküle, Ionen und Neutralteilchen vor - es ist leitend. Ein Plasma lässt sich durch die zur Entstehung verwendete Temperatur und die Zusammensetzung/ Dichte der geladenen Teilchen charakterisieren. In der OES: mehrere tausend Grad Celsius und  $10^{18}$  Teilchen/ $m^3$ . Die Elektronen werden bei dieser Dichte (Beschleunigung) nicht von Molekülen oder Atomen aufgenommen sondern übertragen ihre Bewegungsenergie und ionisieren so die Spezies. Plasma wird durch das konstante Einströmen elektrischer Energie auf ein Gas (Ar, He, N<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> [sehr reaktiv!]) erzeugt. Wichtig ist das das Ionisationspotential der Analyten nicht das vom Gas übersteigt ( $IP_{Ar} = 15.76 \text{ eV}$ ,  $IP_{He} = 24.59 \text{ eV}$ ,  $IP_{Ne} = 21.56 \text{ eV}$ ) Man nimmt trotzdem meistens nur Argon, da es billiger ist und Helium oder Neon zu höherer Anregung führen könnte, die schwer verarbeitbar wird.

#### 3.3.1 Aufbau

Die Arbeitstemperatur der Fackel liegt zwischen 5000 und 8000 K. Man braucht daher einen Hilfs- und Kühlgasstrom, um das Material der Fackel (Quarz) nicht zu beschädigen. In einer Kupferspule fließt Wechselstrom (1-2 kW, 27 oder 40 MHz) und sorgt so für die eigentliche Bildung des Plasmas. Das Plasma wird am Anfang durch einen Hochspannungsfunken gezündet, welcher die primären Argonionen-Elektronen-Paare induziert. Durch die induzierten elektrischen Felder werden die Elektronen beschleunigt und ca. 1% des Argons liegt ionisiert vor. Es bildet sich ein torusförmiges Plasma.



### 3.4 Der Detektor

Der Detektor lässt sich grob in einen Beobachter, ein wellenlängendispersives System und den eigentlichen Detektor unterteilen.

#### 3.4.1 Beobachter - radial oder axial ?

Der Detektorapparat kann radial (seitlich) oder axial (in die Fackel schauend) zur Fackel angebracht werden.

	radial	axial
Aufbau	Position der Fackel mit möglichst hoher Teilchendichte der Analytatomer muss gefunden werden; ein wenig über der Spule	wasser- und gasgekühlter Detektor schaut senkrecht in die Fackel
Vorteile	verringertes Einfluss von Interferenzen	höhere Empfindlichkeit; um Faktor 10 niedrigere Nachweisgrenzen
Nachteile	nur Ausschnitte des Spektrums können erfasst werden	mehr Störungen in der Signalmessung;

### 3.4.2 wellenlängendispersives System - sequentiell oder simultan ?

**Sequentielle** Spektrometer benutzen einen Monochromator und fahren mit Hilfe eines beweglichen Spiegels das ganze Spektrum ab. Es reicht ein Detektor

**Simultane** Spektrometer benutzen einen Polychromator und benötigen mehrere Detektoren, um das ganze Spektrum zu messen.

Bei der ICP-OES wird die Konzentration eines Analyten in BEC (Background-Equivalent-Concentration) angegeben, also relativ zum Untergrund.

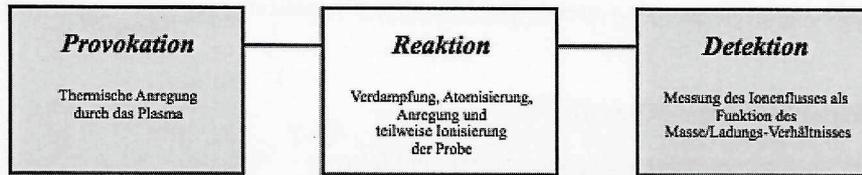
### 3.5 Vorteile

1. Kaum Selbstabsorption durch die Fackel (Plasma)
2. größere Anregung als bei AAS führt zu mehr und intensiveren Emissionslinien

### 3.6 Nachteile

1. Effizienz durch die Atomisierung in der Fackel gegeben
2. Auflösung abhängig von der Detektor-Optik
3. nicht-Spektrale Störungen (Matrixbelastungen) sind möglich [lassen sich mit Standardaddition beheben]
4. teurer als AAS

## 4 Massenspektrometrie (ICP-MS)



### 4.1 Allgemein

Datenerfassung	sequentiell (rasch)
Probenart	flüssig (ICP)
Nachweisgrenze	ppt (ng/kg) in Lösungen
Kalibrierung	Vergleich mit Referenz
Präzision	1%
Dynamischer Bereich	6 Größenordnungen
Arbeitsbereich	$\mu\text{g/mL}$ und tiefer

ICP-MS

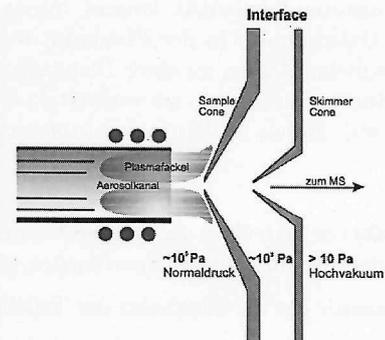
Bei der ICP-MS werden die ionisierten Teilchen durch zwei Blenden in das Vakuumsystem der MS transferiert und nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $\frac{m}{z}$ ) getrennt. Die Bestimmung von Isotopenverhältnissen ist möglich. Die ICP-MS gehört zu den leistungsfähigsten Methoden der anorganischen Spurenanalytik.

### 4.2 Aufbau des MS-Teils

Im Gegensatz zur OES müssen bei der MS die ionisierten Teilchen direkt gemessen werden und nicht über ihre Strahlung. Sie müssen also über ein System getrennt werden und zu einem Detektor gelangen. Wichtig ist, dass das Plasma aus ionisierten Fragmenten, Atomen und neutralen Teilchen besteht. Das MS-Gerät besteht aus einem Interface (Blende), einem Massenseparator und einem Detektor.

#### 4.2.1 Das Interface

Das Interface ist die Achillesferse des ICP-MS. Es besteht aus zwei Cones (Blenden), die aus Al, Ni, Cu oder Pt bestehen. Es wird ein gradueller Druckabfall zum Vakuum hin eingestellt. Dadurch werden Elektronen von den Cones abgeleitet und die meisten Neutralteilchen ausgespült. Bis zu 90 % der Probe gehen zwischen den Cones verloren. Der Rest der Probe wird beschleunigt und bildet einen dünnen Strahl (Sample-Cone-Öffnung 0.4-0.7mm). Zusätzlich wird häufig nach dem Interface ein Photonenstopp (Photonen dürfen nicht auf den sensiblen Detektor) und eine elektrisch induzierte Richtungsänderung [Ionenoptik] (Neutralteilchen folgen dieser nicht und werden rausgefiltert) eingebaut. Von dort gelangen die Teilchen in den Massenseparator - das eigentliche Massenspektrometer.



#### 4.2.2 Das Massenspektrometer

Im Massenspektrometer werden Teilchen nach dem  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis getrennt. Um Interferenzen zu umgehen (!!!  $^{54}\text{Fe}^+$  und  $^{108}\text{Pd}^{2+}$  hätten dasselbe Signal) gibt es verschiedene Möglichkeiten. Schon in der Fackel können solche Interferenzen mit Ar (Aride), O (Oxide), N, ... entstehen (siehe Anhang). Sie können in einer vorgeschalteten Reaktions- oder Kollisionszelle extrahiert werden.

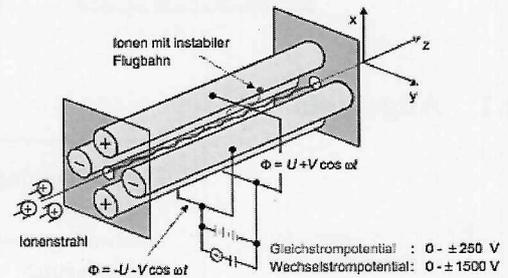
Eine KOLLISIONSZELE ist mit einem Gas gefüllt, dass als Kollisionspartner dient und so größere Fragmente verlangsamt (Trennung von  $^{54}\text{Fe}^+$  und  $^{108}\text{Pd}^{2+}$ ).

In einer REAKTIONSZELLE wird ein reaktives Gas (z.B.  $\text{NH}_3$ ) eingebracht, dass mit einigen Fragmenten reagiert und diese so verlangsamt oder das  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis ändert. Jede Reaktionszelle trennt auch nach Größe, da sie auch eine Kollisionszelle ist.

Ebenfalls soll die Auflösung  $R$  möglichst hoch sein. Sie ist definiert als  $R = \frac{m}{\Delta m}$  (Wie groß muss die Massendifferenz zu einem Signal sein, damit man sie unterscheiden kann?) Zusätzlich kann ein Signal bei  $\frac{m}{z} = M$  auch benachbarte Peaks beeinflussen. Man nennt das Abundance Sensitivity  $= \frac{I_{Ion}(M \pm 1)}{I_{Ion}(M)}$ . Sie soll möglichst verringert werden.

### Quadrupol-Massenspektrometer (Q-MS)

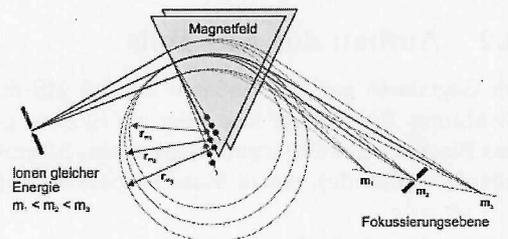
Der Q-MS funktioniert nach einem sequentiellen Verfahren und fährt den Massenbereich von 6 (Li) bis 238 (U) 10 Mal pro Sekunde ab. Es gibt ein Gleichstrom- und ein Wechselstrompotential. In der yz-Ebene werden leichtere Ionen (+) vom Wechselstrompotential gesteuert (Tiefpass-Filter) [Je leichter, desto stabiler die Flugbahn]. Gleichzeitig steuert das Gleichstrompotential die Stabilität in die xy-Richtung (Hochpass-Filter)[Je leichter, desto instabiler]. Es ergibt sich ein Massenfilter, der durch richtige Einstellung von Gleich- und Wechselstrom ein bestimmtes  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis begünstigt. Nur Teilchen mit einer stabilen Flugbahn gelangen zum Detektor.



### Sektorfeld-Massenspektrometer (SF-MS)

Das Sektorfeld besteht aus einem magnetischen und einem elektrostatischen Sektorfeld die in unterschiedlicher Reihenfolge hintereinander sein können (Nier-Johnson-Geometrie: erst elektrostatisch, dann Magnet; reversed N.-J.-Geometrie: umgekehrt).

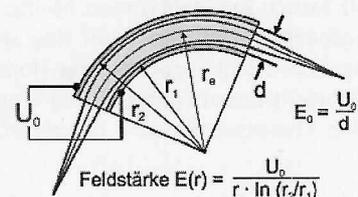
Ein **magnetisches Feld** trennt die Ionen nach  $\frac{m}{z}$ , indem es sie auf Kreisbahnen bewegt, die vom Verhältnis abhängen. Mit gegebener Beschleunigungsspannung  $U_{acc}$  und einem Magnetfeld  $B_0$  lässt sich der Kreisbahnradius  $r_m$  messen und damit das  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis errechnen aus:  $\frac{m}{z} = \frac{q_e \cdot r_m^2 \cdot B_0^2}{2 \cdot U_{acc}}$



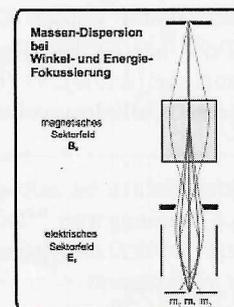
Normalerweise variiert man die magn. Flussdichte  $B_0$  um eine Auftrennung zu erhalten. Demnach kommen schwerere Teilchen langsamer durch den Magneten.

Die **Massenselektivität** kommt durch konstante Beschleunigung und einen variablen magn. Fluss zustande. Kleine Unterschiede in der Flugbahn werden bei gleichen Massen fokussiert (Linsenwirkung), jedoch führen unterschiedliche Massen zu einer Dispersion, was ja bei der Trennung erwünscht ist. Hat man jedoch zusätzlich eine große Energieverteilung, wo verbreitert sich der Ionenstrahl und es kann zu Interferenzen kommen (Die Auflösung nimmt ab). Daher ist **Einfachfokussierung** wie bei Q-MS beschränkt.

Ein **elektrostatisches Sektorfeld** kann der Energie-Dispersion entgegenwirken, indem es ein radialsymmetrisches, elektrisches Feld in einem zylindrischen Kondensator um die Flugbahn der Teilchen darstellt. Nach  $\frac{\Delta r_e}{r_e} = \frac{\Delta E_{Kin}}{E_{Kin}}$  führen Unterschiede in der Energie auch zu Unterschiedlichen Flugbahnen.



Durch geeignete Kombination von Magnetfeld und elektrischem Feld kann eine **Doppeltfokussierung** der Energie-Dispersion entgegenwirken und nur die Massen-Dispersion übrig lassen. Es werden nun also Teilchen mit leichter Richtungs- und Geschwindigkeits- Dispersion fokussiert und gelangen so in den Detektor. Ein **Variabler Austrittsspalt** misst sequentiell die verschiedenen Massen durch. Die Methode heißt dann SF-ICP-MS. Die Sektorfeld-Methode ist viel langsamer als die Quadrupol- Methode.

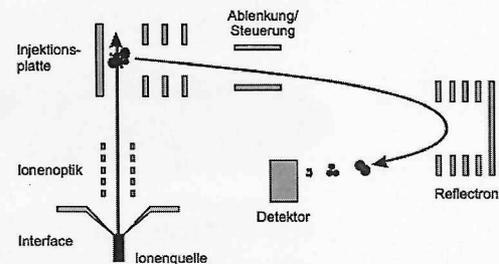


## Multikollektor-Selektrofeld-Massenspektrometer (MC-[SF]ICP-MS)

Der Aufbau ist genau wie bei der SF-MS, jedoch werden statt einem Detektor mehrere Detektoren parallel verwendet. Der erfassbare Messbereich ist durch die Anzahl und den Abstand der Detektoren bestimmt. Wichtig ist auch, dass bei schwereren Isotopen der relative Massenunterschied abnimmt. Leichte Teilchen haben eine gute Auflösung aber brauchen auch einen großen Messbereich, während es bei schweren Teilchen genau umgekehrt ist. Daher findet MC-ICPMS eher bei geologischen Fragen Einsatz, da hier ein bestimmter Messbereich mit gewünschter Auflösung festgelegt werden kann (z.B. Altersmessung von Gesteinen mit  $^{13}\text{C}$ )

## Flugzeit-Massenspektrometer (FOT-MS)

Die Teilchen werden z.B. entgegen ihrer Flugbahn gepulst mit einer Spannung beschleunigt. Jedes Teilchen erfährt dieselbe Beschleunigung. Die Trennung erfolgt auf einer *Driftstrecke*: schwerere Teilchen sind langsamer. Durch sehr schnelle Detektor-Typen kann eine hohe Auflösung (bis zu 1000) erzielt werden. Noch besser wird diese, wenn zusätzlich ein Reflectron verwendet wird. Dieses wirkt wie ein elektrostatischer Spiegel, bevor die Teilchen den Detektor erreichen und führt zu einer besseren Aufspaltung und Auflösung (bis zu 5000).



Die Vorteile sind eine schnelle Verarbeitung so wie ein unbegrenzter Massenbereich, der simultan gemessen wird. FOT-MS wird häufig an ein GC oder HPLC gekoppelt. Probleme gibt es bei kontinuierlichen Signalen, wie aus einem Plasma, dann sinkt die Auflösung etwas.

### 4.3 Raumladungseffekt

Wenn nach dem ersten Cone keine/kaum Elektronen mehr vorhanden sind gibt es keine Teilchen mehr, die der Coulomb'sche Abstoßung zwischen positiv geladenen Teilchen entgegenwirkt. Am zweiten Cone werden deshalb kleinere/ leichtere Teilchen eher nach außen abgestoßen und nur die schwereren bilden den Ionenstrom. In der MS nimmt die Empfindlichkeit der Messung mit der Masse zu. Bei hoher Matrixbelastung werden kleine, ionisierte Teilchen auch beim Richtungswechsel noch mitgezogen und die Empfindlichkeit sinkt weiter.

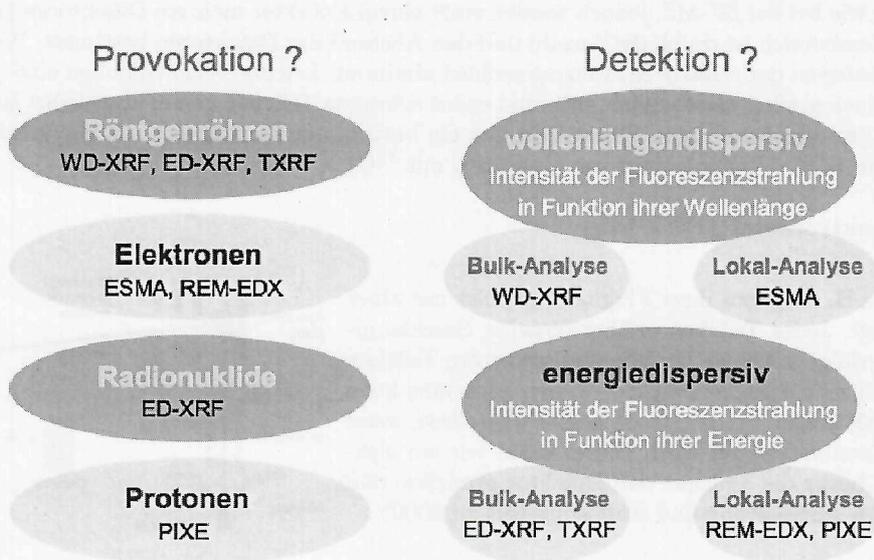
### 4.4 Vorteile

1. Bestimmung fast des ganzen Periodensystems möglich
2. Spurenanalyse möglich, da sehr niedrige Nachweisgrenzen
3. 6 Größenordnungen ermöglichen Erfassung von Haupt-, Neben-, und Spurenelementen
4. Es können auch Isotopenverdünnungs-Analysen durchgeführt werden
5. Lässt sich mit vielen Probeneinführ-Systemen koppeln (GC-MS)

### 4.5 Nachteile

1. sehr teuer
2. zerstörende Analyse-Methode
3. Matrixbelastung ist beschränkt, da sonst die kleinen Öffnungen des Interfaces verstopfen
4. Raumladungseffekt

## 5 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

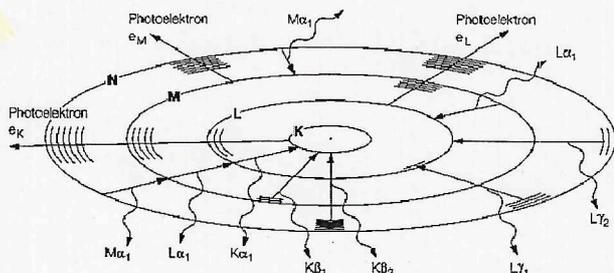


### 5.1 Allgemein

Datenerfassung	sequentiell (evntl simultan)
Probendurchsatz	5-10 Proben/h bei 15 Elementen
Probendimension	Durchm.: 10-40 mm, Höhe 1-40 mm
Probenart	fest oder flüssig)
Nachweisgrenze	10-100 mg/kg (Feststoffe); 1-5 mg/kg (Lösungen)
Kalibrierung	Vergleich mit Referenz
spektrale Interferenz	gering
Matrixstörungen	Matrixeffekte beeinflussen Empfindlichkeit
Richtigkeit	1-2% relativ
Präzision	< 0.5% relativ
Dynamischer Bereich	5 Größenordnungen
Massenanteilsbereich	0.001-100%
Arbeitsbereich	$\mu\text{g/mL}$ und tiefer

Die Röntgenfluoreszenz-Analyse wird nach verschiedenen Kriterien charakterisiert, auch wenn am Ende alle ähnlich funktionieren. Das Prinzip ist immer die Induktion von Röntgenstrahlen-Emission. Wird diese durch Röntgenstrahlung angeregt, spricht man von **XRF**, nimmt man dabei zur Bestimmung die Energie-Dispersion heißt sie **ED-XRF** und bei Wellenlängen-Dispersion **WD-XRF**. Wird sie von Elektronen angeregt spricht man von Elektronenstrahl-Mikroanalyse (**ESMA**) und bei Photonen von Photonen induzierter Röntgenstrahlung (**PIXE**). Zusätzlich gibt es zwei Oberflächen-Analysemethoden, die Augerelektronen-Spektroskopie (**AES**), die den Auger-Effekt ausnutzt und die Photoelektronen-Spektroskopie (**XPS**).

Im Prinzip wird durch die hochenergetische, kurzwellige Röntgenstrahlung ein Elektron aus der innersten Schale eines Atoms herausgeschlagen. Um diese Lücke zu füllen, fallen Elektronen aus den höheren Schalen zurück und emittieren dabei eine Strahlung, die spezifisch für jedes Element ist. Jedes Element kann dabei mehrere Banden haben, je nachdem aus welcher Schale ein Elektron zurückfällt. Die ausgesandte Strahlung hat eine feste Wellenlänge und kann in einem Kristall in einem bestimmten Winkel abgelenkt werden, den man dann misst.



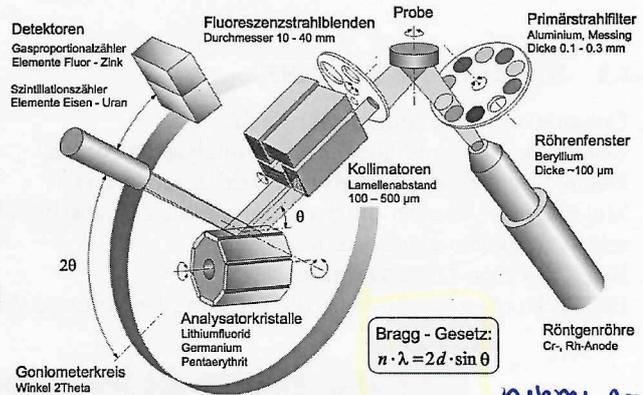
## 5.2 Moseley-Gesetz

Das Moseley-Gesetz besagt, dass sich die Wellenzahl (Energie) proportional zum Quadrat der Kernladungszahl  $Z$  verhält.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \propto Z^2 \quad \text{nach Rydberg } \tilde{\nu} = R_{\infty} \cdot Z^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

## 5.3 Aufbau der WD-XRF

Aus der Röntgenstrahl-Quelle gelangt die Strahlung über einen Filter zur Probe. Der Filter (Aluminium, Messing, ...) dient zur Ausblendung der Eigenstrahlung der Röhre. In der Probe wird die gesamte Oberfläche bestrahlt. Die Probe befindet sich in einem Vakuum (Feststoffe) oder Helium (Flüssigkeiten), damit möglichst wenig Absorption des Probenraums vorhanden ist. Für die größte Effizienz und reproduzierbare Ergebnisse müssen Probe und Quelle in einem festen Abstand sein.



Nach der Probe wird die emittierte Strahlung durch ein Kollimator (macht die Strahlen parallel). Nun kann die Strahlung nach dem Bragg'schen Gesetz von einem Analysator-Kristall reflektiert werden. Bei Röntgenstrahlung kann eine Totalreflexion fast ausgeschlossen werden außer bei sehr flachen Winkeln. Die Strahlung tritt ein wenig in den Kristall ein und wird nach und nach reflektiert. Interferenzen im Kristall führen zu bestimmten Winkeln für jede Wellenlänge (wie ein Gitter) und bestimmte Interferenzmuster für jeden Analysator-Kristall. So können Elemente nach den Winkeln getrennt bestimmt werden.

Ein Detektor bewegt sich in einem Kreis (Goniometer-Kreis) um den Analysatorkristall.

Bezeichnung	Reflexionsebene Kristallsystem	2d-Wert nm	Wellenlängenbereich Ordnungszahl		Bemerkungen
			K $\alpha$ -Linien	L $\alpha$ -Linien	
<b>LIF 220</b> Lithiumfluorid	(220) kubisch	0.2848	Ba - V 56 23	U - La 92 57	gute Dispersion, durch Reflexion an der Netzebene (110) schwache Intensitäten von Linien "halber" Ordnung
<b>LIF 200</b> Lithiumfluorid	(200) kubisch	0.4027	Ba - K 56 19	U - In 92 49	im Vergleich zum LIF220-Kristall schlechtere Dispersion, dafür um ~100% besseres Reflexionsvermögen
<b>GE</b> Germanium	(110) kubisch	0.6532	V - P 23 15	La - Zr 57 40	Unterdrückung von Linien mit geradzahligem, höherer Ordnung (z.B. 2. Ord. von Ca-K $\beta$ -Linie auf der P-K $\alpha$ Linie)
<b>PE</b> Pentaerythrit	(002) tetragonal	0.8742	K - Al 19 13	Cd - Br 48 35	empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen, d.h. relativ grosser thermischer Ausdehnungskoeffizient
<b>TIHP</b> Thaliumhydrogenphthalat	(100) orthorhombisch	2.590	Si - F 14 9	Sr - Fe 38 26	Feuchtigkeitsschutz der Kristalloberfläche durch dünne Beschichtung mit Kohlenstoff
<b>PX, OVO</b> Abfolge einer sehr dünnen W-Schicht und einer ~2.5 nm dicken Si-Schicht	synthetische "Multilayer"	~5.0	Al - F 13 9	Br - Fe 35 26	breit auslaufende Linienprofile im Bereich unter 10 % des Intensitätsmaximums

### 5.3.1 Vorteile der WD-XRF

1. schnelle Messung ohne große Probenvorbereitung, die eine grobe quantitative Aussage ermöglicht
2. Elemente können nachgewiesen werden (Ja/Nein) manchmal auch mit hoher Genauigkeit
3. Abfall aus einer chemischen Anlage lässt sich schnell analysieren und Einordnen
4. Feststoffe können direkt oder als Schmelze oder Pulver analysiert werden
5. Flüssigkeiten können als Lösungen direkt analysiert werden
6. Die Methode ist prinzipiell zerstörungsfrei
7. 100 %ige Zusammensetzung eines Materials (Haupt-, Neben-, Spurenelemente) ist möglich

### 5.3.2 Nachteile der WD-XRF

1. Genauigkeit nicht immer sehr hoch
2. Leichteste Elemente können nicht analysiert werden
3. Keine organischen Bestandteile werden analysiert
4. Matrixeffekte können die Strahlungsintensität abschwächen oder verstärken
5. relativ schlechte Nachweisgrenze
6. Es ist nur eine Oberflächenanalyse
7. Die Dicke einer Probe kann die Messung beeinflussen (unendliche Schichtdicke)

Strahlung	Polyethylen		Wasser		Aluminium		Eisen	
	Dichte 0.93 g/cm <sup>3</sup>		Dichte 1.00 g/cm <sup>3</sup>		Dichte 2.70 g/cm <sup>3</sup>		Dichte 7.86 g/cm <sup>3</sup>	
	Wellenlänge nm		maximale Austrittstiefe bzw. unendliche Schichtdicke mm					
Cd K $\alpha$	0.054	109	60	5.0	0.23			
Pb L $\alpha$	0.118	18	6.9	0.54	0.027			
Cu K $\alpha$	0.154	8.9	3.2	0.248	0.013			
Fe K $\alpha$	0.194	4.4	1.7	0.127	0.058			
Ca K $\alpha$	0.336	0.91	0.32	0.027	0.013			
S K $\alpha$	0.537	0.24	0.085	0.0076	0.0039			
Si K $\alpha$	0.713	0.098	0.037	0.0037	0.0020			
Al K $\alpha$	0.834	0.064	0.024	0.036	0.0014			
Na K $\alpha$	1.308	0.020	0.008	0.012	0.0006			

## 5.4 Energiedispersive Röntgenfluoreszenz (ED-XRF)

Sie unterscheidet sich von der WD-XRF nur im Detektor!

## 5.5 Die Röntgenstrahlungs-Quelle und ihre Probleme

### 5.5.1 Die Quelle

Elektronen werden im Vakuum an einer Metallanode abgebremst und emittieren dabei die gewünschte Strahlung (Kinetische Energie in Strahlung umgewandelt). Der Bereich der emittierten Strahlung ist durch die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen gegeben (von 0 bis dorthin). Es gibt daher verschiedene Röntgenröhren, die einen Messbereich optimieren können.

### 5.5.2 Compton- und Thomson-Streuung

Das Messergebnis einer Röntgen-Messung kann stark verschlechtert werden durch die Compton- und die Thomson-Streuung.

**Compton-Streuung** ist eine unelastische Streuung, die äußere Elektronen betrifft. Sie nimmt mit steigender Photonenenergie zu.

**Thomson-Streuung** ist eine elastische Streuung und betrifft innere Elektronen. Sie nimmt mit steigender Ordnungszahl zu.

Beide Effekte können zu einer Überbestimmung eines Elementes führen

### 5.5.3 Auger-Elektronen

Ein weiterer Effekt, der eine Überbestimmung eines Elementes bedeuten kann ist der Auger-Prozess. Nachdem ein inneres Elektron herausgeschlagen wurde sorgt der Augerprozess für die Abspaltung eines weiteren Elektrons (Auger-Elektron) in der äußersten Schale. Dieses doppelt-ionisierte Atom kann nun nicht mehr alle Strahlungen aussenden, wie mit nur einer Elektronenlücke. Dieser Effekt nimmt mit der Ordnungszahl stark ab. Daher lassen sich vor allem schwere Elemente gut mit XRF bestimmen. Sehr leichte Elemente könnte man hingegen mit den Auger-Elektronen bestimmen.

## 5.6 Quantitative Analysen

Sie können bei XRF nur mit Hilfe einer Referenz optimal durchgeführt werden. Jedoch ist gerade bei Feststoffproben die Herstellung einer passenden Referenzprobe mit richtigen Konzentrationen und einer ähnlichen Matrix sehr schwierig. In Flüssigkeiten ist es da etwas leichter. Die Primär- und Sekundärstrahlung (zweit-Anregung einer Probe wegen Streuung an der Matrix) führen zu breiten Kalibrationskurven. Eine Lösung dieses Problems ist die Matrixanpassung.

### Matrixanpassung

Flüssige Proben können wie immer behandelt werden. Feststoffproben können in eine Glastablette mit Boratschmelzen überführt werden.

### Semi-quantitative Analysen

In den meisten modernen Geräten wird eine einmalige Kalibrierung des Gerätes genutzt und erzielt so auch ohne Probenvorbereitung erstaunliche Genauigkeit von Messergebnissen.

## Anhang und Tabellen

Tab. 1.1: Zu beachtende Details bei der Probenahme

- Bearbeiter
- Datum der Probenahme
- Probennummerierung
- Entnahmetiefe (Bodenhorizont)
- Probentyp (Einzel- oder Mischprobe)
- Masse und eventuell Volumen der Probe
- Entnahmegesetz/Werkzeug
- Bodentyp
- Landnutzung (Acker, Grünland, Wald,...)
- Eigenschaft der Probe (Homogenität, Farbe, Geruch...)
- pH-Wert, eingeschlossene Festkörper (Steine,...)
- Angaben über Konservierung und Lagerung

## 5.1 Anhang 1: Methodenmerkblatt

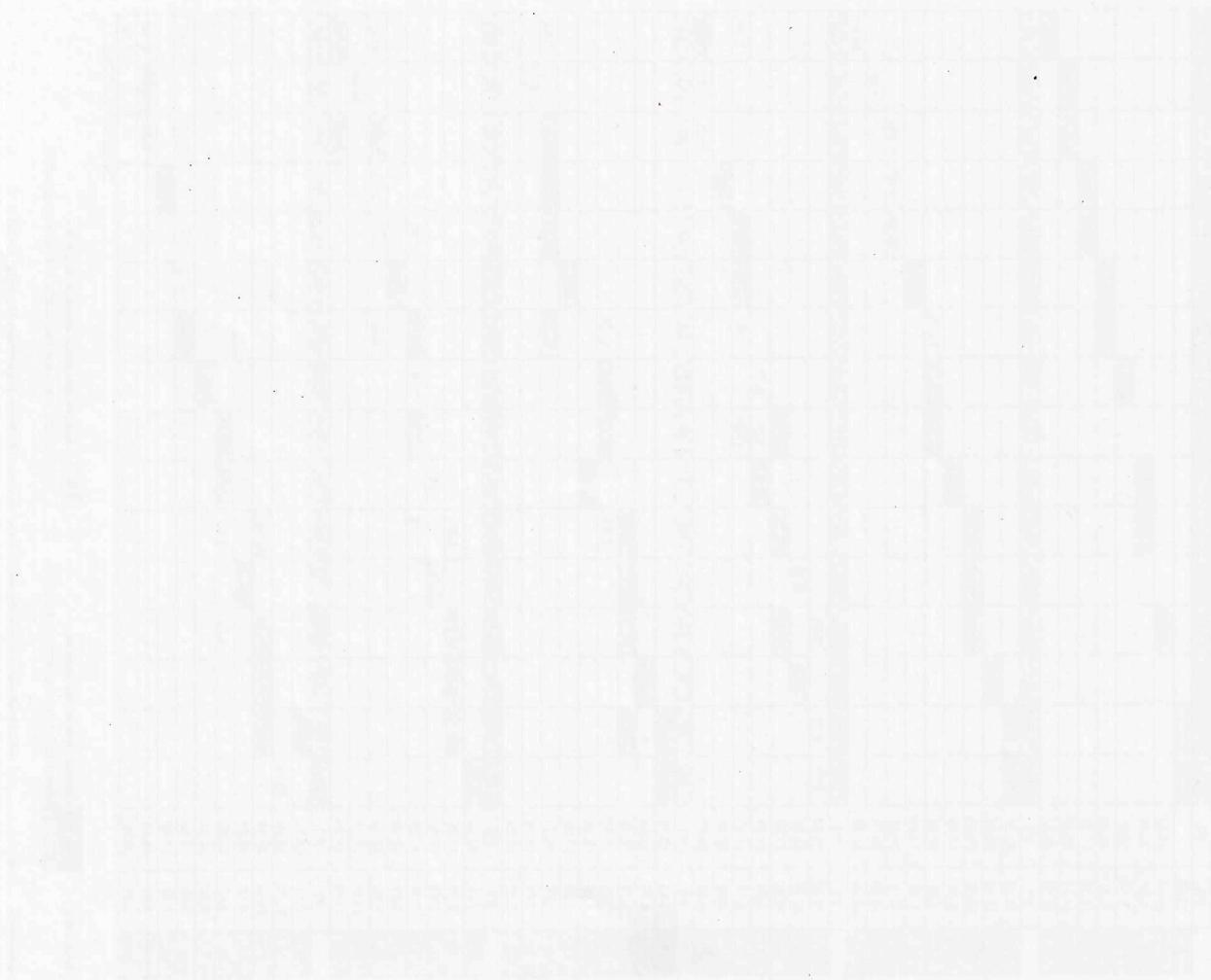
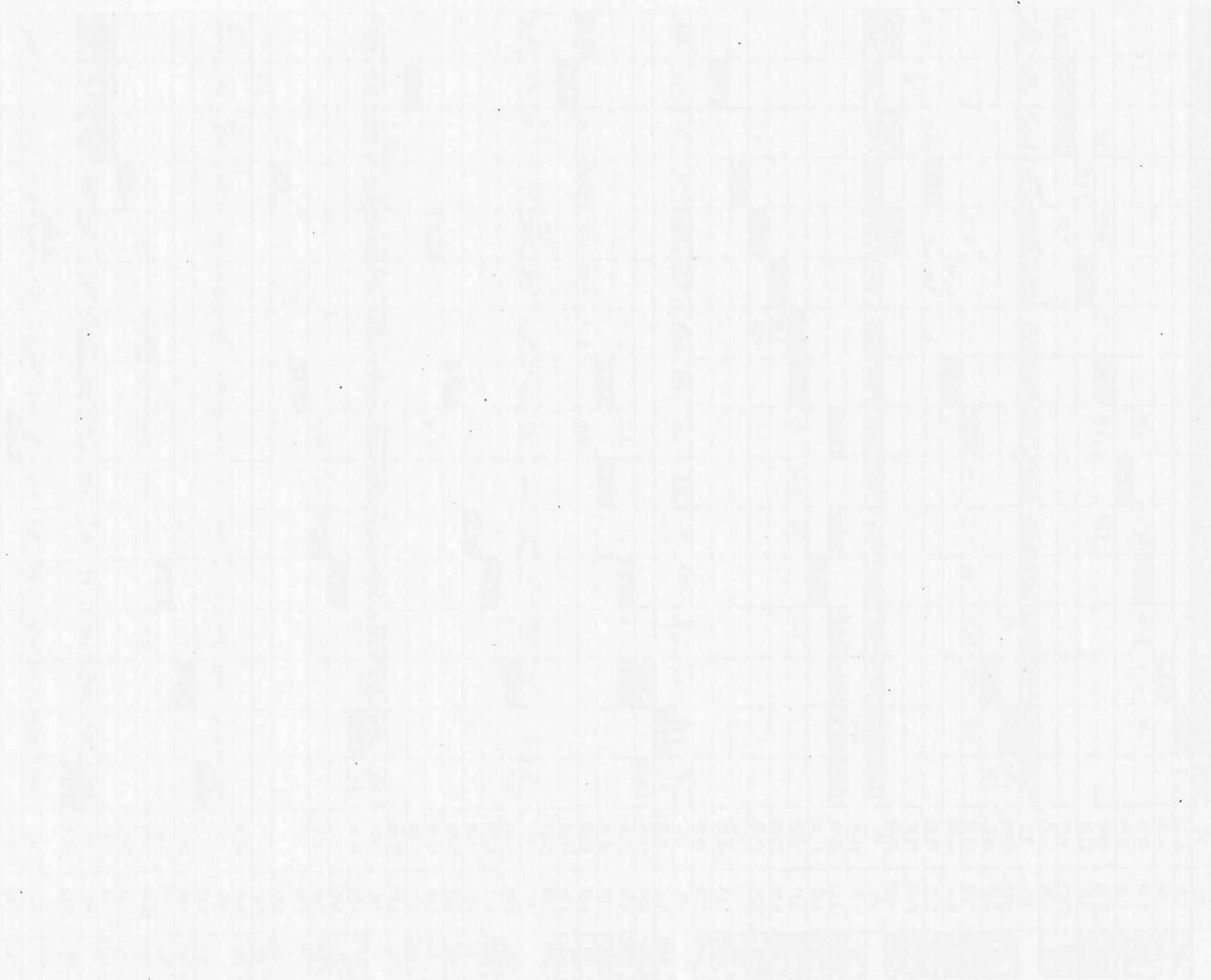
Methoden	Vorteile	Nachteile
<b>AAS</b> <i>Flammen</i> <i>ETA-AAS</i>	günstig geringe spektrale Störung hohe Präzision stabil wiederholbar schneller flüssige und feste Probe möglich kein Untergrundrauschen	keine Multielementanalyse Eigenabsorption der Flamme Matrixeffekte hohe Nachweisgrenze (NWG) nur flüssige Phase möglich viel langsamer Veraschung
<b>ICP-OES</b>	Multielementmethode tiefe NWG Zerlegung von stab. Oxiden grosser linearer Bereich	grosses Untergrundsignal Störanfällig Matrixabhängig Überlappungen
<b>ICP-MS</b>	hervorragende NWG Collision/Reaction-Cells eliminieren Interferenzen	Raumladungseffekt
<i>Q-MS</i> <i>TOF-MS</i>	günstig sim. Messung von Ionenpaketen	rel. geringe Auflösung sehr datenintensiv mittlere Auflösung
<i>SF-MS</i>	hochauflösend	teuer Empfindlichkeitsverlust 50-90%
<i>MC-MS</i>	simultane Messung Vermindert temp. Schwankungen der Ionenquelle	noch teurer
<b>XRF</b>	schnell/mobil einfach  hohe lokale Präzision	nur Oberflächenanalyse schlechte Detektion von leichten Elementen Auger-Effekt
<i>ED</i> <i>WD</i>	günstiger höhere Auflösung	geringe Energieauflösung teure Kristalle

Mikroskop

Methoden	Provokation	Reaktion	Detektion
Atomabsorptionsspektrometrie (Flammen-AAS, ETA-AAS)	1.: Thermisch durch chemische Flammen oder elektrisch beheizte Öfen. 2.: Bestrahlung mit elementenspezifischer Strahlung	1.: Verdampfung der Probe, Aufbrechen der chemischen Bindung 2.: Übergang der Atome oder Ionen aus dem Grundzustand in angeregte Zustände unter Absorption der eingestrahnten EMS	Absorption der eingestrahnten EMS auf elementenspezifischen Wellenlängen
Atomemission (ICP-OES, Flammen-OES, Funken-OES, GD-OES)	Thermisch durch Plasmen, Flammen, Funken oder Glühentladungen	Verdampfung der Probe, Aufbrechen der chemischen Bindungen mit teilweiser Ionisation der Atome, Übergang der Atome und Ionen in Angeregte Zustände, Relaxation der angeregten Zustände unter Emission von elektromagnetischer Strahlung (EMS)	Intensität der emittierten Strahlung auf elementenspezifischen Wellenlängen
Anorganische Massenspektrometrie (ICP-MS, GD-MS)	Thermisch durch Plasmen und Glühentladungen	Verdampfung der Probe, Aufbrechen der chemischen Bindung mit teilweiser Ionisation der Atome	Anzahl Ionen als Funktion des Verhältnisses von Masse zu Ladung
Röntgenfluoreszenzspektrometrie (wellenlängen- und energiedispersive XRF)	Bestrahlung mit EMS im Röntgenbereich	Ionisierung kernnaher Elektronenschalen, Emission von elementenspezifischer elektromagnetischer Strahlung bei nachfolgenden Elektronenübergängen	Intensität der EMS in Funktion ihrer Wellenlänge bzw. Energie









## 5.7 Anhang 7: Allerlei

ppm (part per million)
1 ppm = 1 mg/kg = 1 µg/g = 10 <sup>-4</sup> %
ppb (part per billion)
1 ppb = 1 µg/kg = 1 ng/g = 10 <sup>-7</sup> %
ppt (part per trillion)
1 ppt = 1 ng/kg = 1 pg/g = 10 <sup>-10</sup> %

f	femto / 10 <sup>-15</sup>	c	zenti / 10 <sup>-2</sup>
p	pico / 10 <sup>-12</sup>	d	dezi / 10 <sup>-1</sup>
n	nano / 10 <sup>-9</sup>	k	kilo / 10 <sup>3</sup>
µ	mikro / 10 <sup>-6</sup>	M	mega / 10 <sup>6</sup>
m	milli / 10 <sup>-3</sup>	G	giga / 10 <sup>9</sup>

Bragg'sche Gleichung:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.1)$$

Lambert-Beer'sches Gesetz:

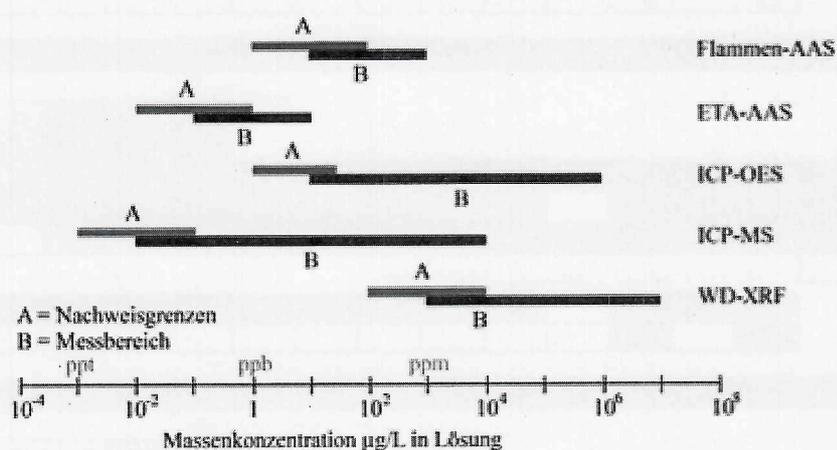
$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} = I_0 \cdot e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (5.3)$$

Mosley'sche Gesetz:

$$\frac{1}{\lambda} \sim Z^2 \quad (5.2)$$

Wellenzahl / Wellenlänge:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \frac{n}{l} \quad (5.4)$$



## 5.4 Anhang 4: Masseninterferenzen

### Isobare Interferenzen:

m/z			m/z			m/z			m/z		
36	S	Ar	94	Zr	Mo	124	Sn	Xe	158	Gd	Dy
40	Ar	K	96	Zr	Mo	124	Te	Xe	160	Gd	Dy
40	Ar	Ca	96	Zr	Ru	126	Te	Xe	162	Dy	Er
40	K	Ca	96	Mo	Ru	128	Te	Xe	164	Dy	Er
46	Ca	Ti	98	Mo	Ru	130	Te	Xe	168	Er	Yb
48	Ca	Ti	100	Mo	Ru	132	Xe	Ba	170	Er	Yb
50	Ti	V	102	Ru	Pd	134	Xe	Ba	174	Yb	Hf
50	Ti	Cr	104	Ru	Pd	136	Xe	Ba	176	Yb	Lu
50	V	Cr	106	Pd	Cd	136	Xe	Ce	176	Yb	Hf
54	Cr	Fe	108	Pd	Cd	136	Ba	Ce	176	Lu	Hf
58	Fe	Ni	110	Pd	Cd	138	Ba	La	180	Hf	Ta
64	Ni	Zn	112	Cd	Sn	138	Ba	Ce	180	Hf	W
70	Zn	Ge	113	Cd	In	138	La	Ce	180	Ta	W
74	Ge	Se	114	Cd	Sn	142	Ce	Nd	184	W	Os
78	Se	Kr	115	In	Sn	144	Nd	Sm	186	W	Os
80	Se	Kr	116	Cd	Sn	148	Nd	Sm	187	Re	Os
82	Se	Kr	120	Sn	Te	150	Nd	Sm	190	Os	Pt
84	Kr	Sr	122	Sn	Te	152	Sm	Gd	192	Os	Pt
86	Kr	Sr	123	Sb	Te	154	Sm	Gd	196	Pt	Hg
87	Rb	Sr	124	Sn	Te	156	Gd	Dy	198	Pt	Hg
92	Zr	Mo							204	Hg	Pb

Die fett gedruckten Elemente sind diejenigen, mit der grössten natürlichen Häufigkeit.

**<sup>40</sup>Ar-X Interferenzen:***Polyatomer*

m/z	El <sup>+</sup>	X									
41	K	H	98	Mo	Fe	140	Ce	Mo	174	Yb	Ba
46	Ca	Li	98	Mo	Ni	140	Ce	Ru	175	Lu	Ba
47	Ti	Li	99	Ru	Co	141	Pr	Ru	176	Yb	Xe
49	Ti	Be	100	Ru	Ni	142	Nd	Ru	176	Yb	Ba
50	Cr	B	101	Ru	Ni	142	Nd	Pd	176	Yb	Ce
51	V	B	102	Ru	Ni	143	Nd	Rh	177	Hf	Ba
52	Cr	C	103	Rh	Cu	144	Nd	Ru	178	Hf	Ba
53	Cr	C	104	Ru	Ni	144	Nd	Pd	178	Hf	La
54	Fe	N	104	Ru	Zn	145	Nd	Pd	178	Hf	Ce
55	Mn	N	105	Pd	Cu	146	Nd	Pd	179	Hf	La
56	Fe	O	106	Pd	Zn	146	Nd	Cd	180	Hf	Ce
57	Fe	O	107	Ag	Zn	147	Sm	Ag	181	Ta	Pr
58	Ni	O	108	Pd	Zn	148	Sm	Pd	182	W	Ce
59	Co	F	109	Ag	Ga	148	Sm	Cd	182	W	Nd
63	Cu	Na	110	Cd	Zn	149	Sm	Ag	183	W	Nd
64	Zn	Mg	110	Cd	Ge	150	Sm	Pd	184	W	Nd
65	Cu	Mg	111	Cd	Ga	150	Sm	Cd	184	W	Sm
66	Zn	Mg	112	Cd	Ge	151	Eu	Cd	185	Re	Nd
67	Zn	Al	113	Cd	Ge	152	Sm	Cd	186	W	Nd
68	Zn	Si	114	Cd	Ge	152	Sm	Sn	187	Re	Sm
69	Ga	Si	114	Cd	Se	153	Eu	Cd	188	Os	Nd
70	Ge	Si	115	In	As	153	Eu	In	188	Os	Sm
71	Ga	P	116	Sn	Ge	154	Sm	Cd	189	Os	Sm
72	Ge	S	116	Sn	Se	154	Sm	Sn	190	Os	Nd
73	Ge	S	117	Sn	Se	155	Gd	In	190	Os	Sm
74	Ge	S	118	Sn	Se	155	Gd	Sn	191	Ir	Eu
75	As	Cl	118	Sn	Kr	156	Gd	Cd	192	Os	Sm
76	Se	S	119	Sn	Br	156	Gd	Sn	192	Os	Gd
76	Se	Ar	120	Sn	Se	157	Gd	Sn	193	Ir	Eu
77	Se	Cl	120	Sn	Kr	158	Gd	Sn	194	Pt	Sm
78	Se	Ar	121	Sb	Br	159	Tb	Sn	194	Pt	Gd
79	Br	K	122	Sn	Se	160	Gd	Sn	195	Pt	Gd
80	Se	Ar	122	Sn	Kr	160	Gd	Te	196	Pt	Gd
80	Se	K	123	Sb	Kr	161	Dy	Sb	196	Pt	Dy
80	Se	Ca	124	Sn	Kr	162	Dy	Sn	197	Au	Gd
81	Br	K	124	Sn	Sr	162	Dy	Te	198	Hg	Gd
82	Se	Ca	125	Te	Rb	163	Dy	Sb	198	Hg	Dy
84	Sr	Ca	126	Te	Kr	163	Dy	Te	199	Hg	Tb
85	Rb	Sc	126	Te	Sr	164	Dy	Sn	200	Hg	Gd
86	Sr	Ca	127	I	Rb	164	Dy	Te	200	Hg	Dy

*Tabelle wird auf der nächsten Seite vorgesetzt.*

m/z	El <sup>+</sup>	X									
86	Sr	Ti	127	I	Sr	164	Dy	Xe	201	Hg	Dy
87	Sr	Ti	128	Te	Sr	165	Ho	Te	202	Hg	Dy
88	Sr	Ca	130	Te	Zr	166	Er	Te	202	Hg	Er
88	Sr	Ti	132	Ba	Zr	166	Er	Xe	203	Tl	Dy
89	Y	Ti	132	Ba	Mo	167	Er	I	204	Hg	Dy
90	Zr	Ti	133	Cs	Nb	168	Er	Te	204	Hg	Er
90	Zr	V	134	Ba	Zr	168	Er	Xe	205	Tl	Ho
90	Zr	Cr	134	Ba	Mo	169	Tm	Xe	206	Pb	Er
91	Zr	V	135	Ba	Mo	170	Er	Te	207	Pb	Er
92	Zr	Cr	136	Ba	Zr	170	Er	Xe	208	Pb	Er
93	Nb	Cr	136	Ba	Mo	170	Er	Ba	209	Bi	Tm
94	Zr	Cr	136	Ba	Ru	171	Yb	Xe	232	Th	Pt
94	Zr	Fe	137	Ba	Mo	172	Yb	Xe	238	U	Hg
95	Mo	Mn	138	Ba	Mo	172	Yb	Ba			
96	Mo	Fe	138	Ba	Ru	173	Yb	Cs			

Die fett gedruckten Elemente sind diejenigen, mit der grössten natürlichen Häufigkeit.

<sup>16</sup>O-X Interferenzen:

*Pd-Atom*

m/z	El <sup>+</sup>	X									
23	Na	Li	79	Br	Cu	124	Sn	Cd	169	Tm	Eu
25	Mg	Be	80	Se	Ni	125	Te	Ag	170	Er	Sm
26	Mg	B	80	Se	Zn	126	Te	Pd	170	Er	Gd
27	Al	B	81	Br	Cu	126	Te	Cd	171	Yb	Gd
28	Si	C	82	Se	Zn	127	I	Cd	172	Yb	Gd
29	Si	C	84	Sr	Zn	128	Te	Cd	172	Yb	Dy
30	Si	N	85	Rb	Ga	128	Te	Sn	173	Yb	Gd
31	P	N	86	Sr	Zn	130	Te	Cd	174	Yb	Gd
32	S	O	86	Sr	Ge	130	Te	Sn	174	Yb	Dy
33	S	O	87	Rb	Ga	132	Ba	Cd	175	Lu	Tb
34	S	O	88	Sr	Ge	132	Ba	Sn	176	Yb	Gd
35	Cl	F	89	Y	Ge	133	Cs	Sn	176	Yb	Dy
39	K	Na	90	Zr	Ge	134	Ba	Sn	177	Hf	Dy
40	Ca	Mg	90	Zr	Se	135	Ba	Sn	178	Hf	Dy
41	K	Mg	91	Zr	As	136	Ba	Sn	178	Hf	Er
42	Ca	Mg	92	Zr	Ge	136	Ba	Te	179	Hf	Dy
43	Ca	Al	92	Zr	Se	137	Ba	Sb	180	Hf	Dy
44	Ca	Si	93	Nb	Se	138	Ba	Sn	180	Hf	Er
45	Sc	Si	94	Zr	Se	138	Ba	Te	181	Ta	Ho
46	Ti	Si	95	Mo	Br	139	La	Sb	182	W	Er
47	Ti	P	96	Mo	Se	139	La	Te	183	W	Er

Tabelle wird auf der nächsten Seite vorgesetzt.

m/z	El <sup>+</sup>	X									
48	Ti	S	97	Mo	Br	140	Ce	Sn	184	W	Er
49	Ti	S	98	Mo	Se	140	Ce	Te	184	W	Yb
50	Ti	S	100	Ru	Sr	141	Pr	Te	185	Re	Tm
51	V	Cl	101	Ru	Rb	142	Nd	Te	186	W	Er
52	Cr	S	102	Ru	Sr	143	Nd	I	186	W	Yb
53	Cr	Cl	103	Rh	Rb	144	Nd	Te	187	Re	Yb
55	Mn	K	103	Rh	Sr	146	Nd	Te	188	Os	Yb
56	Fe	K	104	Ru	Sr	146	Nd	Ba	189	Os	Yb
56	Fe	Ca	105	Pd	Y	148	Sm	Ba	190	Os	Yb
57	Fe	K	106	Pd	Zr	149	Sm	Cs	190	Os	Hf
58	Ni	Ca	107	Ag	Zr	150	Sm	Ba	191	Ir	Lu
59	Co	Ca	108	Pd	Zr	151	Eu	Ba	192	Os	Yb
60	Ni	Ca	108	Pd	Mo	152	Sm	Ba	192	Os	Lu
61	Ni	Sc	109	Ag	Nb	152	Sm	Ce	193	Ir	Hf
62	Ni	Ca	110	Cd	Zr	153	Eu	Ba	194	Pt	Hf
62	Ni	Ti	110	Cd	Mo	154	Sm	Ba	195	Pt	Hf
63	Cu	Ti	111	Cd	Mo	154	Sm	La	196	Pt	Hf
64	Zn	Ca	112	Cd	Zr	154	Sm	Ce	196	Pt	Ta
64	Zn	Ti	112	Cd	Mo	155	Gd	La	196	Pt	W
65	Cu	Ti	112	Cd	Ru	156	Gd	Ce	197	Au	Ta
66	Zn	Ti	113	Cd	Mo	157	Gd	Pr	198	Hg	W
66	Zn	V	114	Cd	Mo	158	Gd	Ce	199	Hg	W
66	Zn	Cr	114	Cd	Ru	158	Gd	Nd	200	Hg	W
67	Zn	V	115	In	Ru	159	Tb	Nd	200	Hg	Os
68	Zn	Cr	116	Sn	Mo	160	Gd	Nd	201	Hg	Re
69	Ga	Cr	116	Sn	Ru	160	Gd	Sm	202	Hg	W
70	Ge	Cr	117	Sn	Ru	161	Dy	Nd	202	Hg	Os
70	Ge	Fe	118	Sn	Ru	162	Dy	Nd	203	Tl	Re
71	Ga	Mn	118	Sn	Pd	163	Dy	Sm	203	Tl	Os
72	Ge	Fe	119	Sn	Rh	164	Dy	Nd	204	Hg	Os
73	Ge	Fe	120	Sn	Ru	164	Dy	Sm	205	Tl	Os
74	Ge	Fe	120	Sn	Pd	165	Ho	Sm	206	Pb	Os
74	Ge	Ni	121	Sb	Pd	166	Er	Nd	206	Pb	Pt
75	As	Co	122	Sn	Pd	166	Er	Sm	207	Pb	Ir
76	Se	Ni	122	Sn	Cd	167	Er	Eu	208	Pb	Os
77	Se	Ni	123	Sb	Ag	168	Er	Sm	208	Pb	Pt
78	Se	Ni	124	Sn	Pd	168	Er	Gd	209	Bi	Ir

Die fett gedruckten Elemente sind diejenigen, mit der grössten natürlichen Häufigkeit.

## 5.5 Anhang 5: XRF-Datentabelle

Element	Linie	$\lambda$ Angström	Energie keV	1. Ord.	2. Ord.	3. Ord.	4. Ord.	Element	Linie	$\lambda$ Angström	Energie keV	1. Ord.	2. Ord.	3. Ord.	4. Ord.	
19 K	K $\alpha$	3.7424	3.30	136.69				40 Zr	K $\alpha$	0.7873	15.67	22.55	46.04	71.83	102.91	
	K $\beta$	3.4539	3.57	118.14					K $\alpha_1$	0.7859	15.70	22.51	45.95	71.68	102.66	
20 Ca	K $\alpha$	3.3595	3.67	113.09				K $\alpha_2$	0.7901	15.62	22.63	46.21	72.13	103.43		
	K $\beta$	3.0897	3.99	100.23				K $\beta_1$	0.7017	17.59	20.07	40.80	63.04	88.39		
21 Sc	K $\alpha$	3.0320	4.07	97.70				K $\beta_2$	0.6899	17.89	19.73	40.08	61.86	86.53		
	K $\beta$	2.7796	4.44	87.31				41 Nb	K $\alpha$	0.7476	16.51	21.40	43.59	67.70	95.92	
22 Ti	K $\alpha$	2.7497	4.49	86.14					K $\alpha_1$	0.7462	16.54	21.36	43.51	67.55	95.68	
	K $\beta$	2.5139	4.91	77.26					K $\alpha_2$	0.7504	16.44	21.48	43.77	67.99	96.40	
23 V	K $\alpha$	2.5048	4.93	76.93					K $\beta_1$	0.6658	18.54	19.03	38.62	59.47	82.81	
	K $\beta$	2.2844	5.40	69.13				K $\beta_2$	0.6542	18.86	18.70	37.92	58.34	81.06		
24 Cr	K $\alpha$	2.2910	5.39	69.36				42 Mo	K $\alpha$	0.7107	17.36	20.33	41.34	63.95	89.83	
	K $\beta$	2.0849	5.92	62.36					K $\alpha_1$	0.7093	17.40	20.29	41.26	63.80	89.60	
25 Mn	K $\alpha$	2.1031	5.87	62.97					K $\alpha_2$	0.7136	17.29	20.42	41.52	64.23	90.29	
	K $\beta$	1.9102	6.46	56.64	143.17				K $\beta_1$	0.6323	19.52	18.07	36.61	56.21	77.82	
26 Fe	K $\alpha$	1.9373	6.37	57.52	148.42			K $\beta_2$	0.6210	19.87	17.74	35.93	55.12	76.18		
	K $\beta$	1.7566	7.02	51.73	121.50			44 Ru	K $\alpha$	0.6445	19.15	18.42	37.34	57.40	79.62	
27 Co	K $\alpha$	1.7903	6.89	52.80	125.55				K $\alpha_1$	0.6431	19.19	18.38	37.25	57.26	79.41	
	K $\beta$	1.6208	7.61	47.47	107.23				K $\alpha_2$	0.6474	19.06	18.50	37.51	57.68	80.05	
28 Ni	K $\alpha$	1.6592	7.44	48.67	111.00				K $\beta_1$	0.5725	21.56	16.35	33.04	50.49	69.32	
	K $\beta$	1.5001	8.23	43.75	96.34			K $\beta_2$	0.5617	21.97	16.04	32.40	49.47	67.83		
29 Cu	K $\alpha$	1.5418	8.00	45.03	99.96			45 Rh	K $\alpha$	0.6147	20.07	17.56	35.56	54.52	75.27	
	K $\beta$	1.3922	8.86	40.45	87.50				K $\alpha_1$	0.6133	20.12	17.52	35.47	54.38	75.07	
30 Zn	K $\alpha$	1.4364	8.59	41.80	91.04				K $\alpha_2$	0.6176	19.98	17.65	35.73	54.79	75.69	
	K $\beta$	1.2952	9.53	37.53	80.08	149.60			K $\beta_1$	0.5456	22.62	15.57	31.45	47.97	65.64	
31 Ga	K $\alpha$	1.3414	9.20	38.92	83.56			K $\beta_2$	0.5350	23.06	15.27	30.82	46.98	64.21		
	K $\beta$	1.2079	10.22	34.91	73.73	128.30		L $\gamma_2$	3.6855	3.35	132.49					
32 Ge	K $\alpha$	1.2554	9.83	36.33	77.15	138.55		46 Pd	K $\alpha$	0.5869	21.03	16.76	33.90	51.86	71.33	
	K $\beta_1$	1.1289	10.93	32.56	68.21	114.52			K $\alpha_1$	0.5854	21.08	16.72	33.81	51.72	71.12	
	K $\beta_2$	1.1169	11.05	32.21	67.38	112.63			K $\alpha_2$	0.5898	20.92	16.85	34.07	52.14	71.74	
33 As	K $\alpha$	1.1772	10.48	34.00	71.56	122.58			K $\beta_1$	0.5205	23.71	14.85	29.97	45.64	62.27	
	K $\beta_1$	1.0573	11.67	30.45	63.36	103.95		K $\beta_2$	0.5102	24.19	14.56	29.36	44.68	60.91		
	K $\beta_2$	1.0450	11.81	30.08	62.54	102.26		L $\gamma_1$	3.7246	3.31	135.34					
34 Se	K $\alpha$	1.1061	11.16	31.89	66.65	111.00		L $\gamma_2$	3.4892	3.54	120.12					
	K $\beta_1$	0.9922	12.44	28.53	59.05	95.33		L $\gamma_3$	3.8222	3.23	143.33					
	K $\beta_2$	0.9799	12.59	28.17	58.25	93.79		47 Ag	K $\alpha$	0.5609	22.00	16.01	32.35	49.40	67.72	
35 Br	K $\alpha$	1.0411	11.85	29.97	62.28	101.73			K $\alpha_1$	0.5594	22.06	15.97	32.26	49.26	67.52	
	K $\beta_1$	0.9328	13.23	26.79	55.20	88.05	135.83		K $\alpha_2$	0.5638	21.89	16.10	32.52	49.68	68.12	
37 Rb	K $\beta_2$	0.9205	13.41	26.43	54.41	86.59	132.24		K $\beta_1$	0.4971	24.83	14.18	28.59	43.47	59.18	
	K $\alpha$	0.9269	13.31	26.62	54.83	87.36	134.09		K $\beta_2$	0.4870	25.34	13.89	28.00	42.55	57.87	
38 Sr	K $\beta_1$	0.8287	14.89	23.75	48.61	76.25	110.81		L $\beta_2$	3.7033	3.33	133.77				
	K $\beta_2$	0.8164	15.11	23.40	47.85	74.93	108.40		L $\beta_3$	3.8331	3.22	144.33				
	K $\alpha$	0.8766	14.08	25.15	51.62	81.56	121.12	L $\beta_4$	3.8702	3.19	147.96					
39 Y	K $\beta_1$	0.7829	15.76	22.42	45.77	71.37	102.11	L $\beta_6$	3.8077	3.24	142.04					
	K $\beta_2$	0.7708	16.01	22.07	45.02	70.10	99.94	L $\gamma_1$	3.5226	3.50	122.05					
	K $\alpha$	0.8302	14.86	23.80	48.71	76.42	111.13	L $\gamma_2$	3.3122	3.73	110.69					
48 Cd	K $\alpha_1$	0.8288	14.89	23.76	48.62	76.27	110.85	L $\gamma_3$	3.3063	3.73	110.40					
	K $\alpha_2$	0.8330	14.81	23.88	48.88	76.73	111.70	L $\gamma_5$	3.6164	3.41	127.82					
	K $\beta_1$	0.7470	16.52	21.38	43.56	67.64	95.82	K $\alpha$	0.5365	23.00	15.31	30.91	47.12	64.41		
	K $\beta_2$	0.7286	16.94	20.85	42.43	65.76	92.74	K $\alpha_1$	0.5350	23.06	15.27	30.82	46.98	64.21		
	40 Zr	K $\alpha$	0.7873	15.67	22.55	46.04	71.83	102.91	K $\alpha_2$	0.5394	22.88	15.40	31.08	47.39	64.80	
		K $\beta_1$	0.7017	17.59	20.07	40.80	63.04	88.39	K $\beta_1$	0.4751	25.97	13.55	27.30	41.46	56.32	
41 Nb	K $\beta_2$	0.6899	17.89	19.73	40.08	61.86	86.53	K $\beta_2$	0.4653	26.52	13.27	26.73	40.57	55.06		
	K $\alpha$	0.7476	16.51	21.40	43.59	67.70	95.92	L $\beta_1$	3.7382	3.30	136.37					
42 Mo	K $\alpha_1$	0.7462	16.54	21.36	43.51	67.55	95.68	L $\beta_2$	3.5141	3.51	121.55					
	K $\alpha_2$	0.7504	16.44	21.48	43.77	67.99	96.40	L $\beta_3$	3.6449	3.39	129.71					
	K $\beta_1$	0.6658	18.54	19.03	38.62	59.47	82.81	L $\beta_4$	3.6820	3.35	132.25					
	K $\beta_2$	0.6542	18.86	18.70	37.92	58.34	81.06	L $\beta_6$	3.6147	3.41	127.71					
44 Ru	K $\alpha$	0.6445	19.15	18.42	37.34	57.40	79.62	L $\gamma_1$	3.3356	3.70	111.87					
	K $\alpha_1$	0.6431	19.19	18.38	37.25	57.26	79.41	L $\gamma_2$	3.1377	3.93	102.38					
	K $\alpha_2$	0.6474	19.06	18.50	37.51	57.68	80.05	L $\gamma_5$	3.4255	3.60	116.58					
	K $\beta_1$	0.5725	21.56	16.35	33.04	50.49	69.32									
45 Rh	K $\beta_2$	0.5617	21.97	16.04	32.40	49.47	67.83									
	K $\alpha$	0.6147	20.07	17.56	35.56	54.52	75.27									
	K $\alpha_1$	0.6133	20.12	17.52	35.47	54.38	75.07									
	K $\alpha_2$	0.6176	19.98	17.65	35.73	54.79	75.69									
46 Pd	K $\beta_1$	0.5456	22.62	15.57	31.45	47.97	65.64									
	K $\beta_2$	0.5350	23.06	15.27	30.82	46.98	64.21									
	L $\gamma_2$	3.6855	3.35	132.49												
	K $\alpha$	0.5869	21.03	16.76	33.90	51.86	71.33									
47 Ag	K $\alpha_1$	0.5854	21.08	16.72	33.81	51.72	71.12									
	K $\alpha_2$	0.5898	20.92	16.85	34.07	52.14	71.74									
	K $\beta_1$	0.5205	23.71	14.85	29.97	45.64	62.27									
	K $\beta_2$	0.5102	24.19	14.56	29.36	44.68	60.91									
	L $\gamma_1$	3.7246	3.31	135.34												
	L $\gamma_2$	3.4892	3.54	120.12												
	L $\gamma_3$	3.8222	3.23	143.33												

Element	Linie	$\lambda$ Angström	Energie keV	1. Ord.	2. Ord.	3. Ord.	4. Ord.	Element	Linie	$\lambda$ Angström	Energie keV	1. Ord.	2. Ord.	3. Ord.	4. Ord.			
49 In	K $\alpha$	0.5136	24.03	14.66	29.56	44.99	61.35	72 Hf	L $\beta_6$	2.4826	4.97	76.13						
	K $\alpha_1$	0.5121	24.10	14.61	29.47	44.86	61.16		L $\gamma_1$	2.2415	5.51	67.65						
	K $\alpha_2$	0.5165	23.89	14.74	29.73	45.27	61.74		L $\gamma_2$	2.1387	5.77	64.16						
	K $\beta_1$	0.4545	27.15	12.96	26.10	39.59	53.68		L $\gamma_4$	2.0756	5.95	62.04						
	K $\beta_2$	0.4450	27.73	12.69	25.54	38.72	52.47		L $\gamma_5$	2.3085	5.35	69.96						
	L $\alpha_1$	3.7719	3.27	139.02					L $\ell$	3.1355	3.94	102.28						
	L $\alpha_2$	3.7807	3.26	139.75					L $\eta$	2.8627	4.33	90.62						
	L $\beta_1$	3.5553	3.47	124.00														
	L $\beta_2$	3.3384	3.70	112.01														
	L $\beta_3$	3.4698	3.56	119.02														
	L $\beta_4$	3.5070	3.52	121.14														
	L $\beta_6$	3.4361	3.59	117.15														
	L $\gamma_1$	3.1621	3.90	103.50														
	L $\gamma_2$	2.9800	4.14	95.48														
	L $\gamma_4$	2.9264	4.22	93.23														
	L $\gamma_5$	3.2491	3.80	107.59														
	50 Sn	K $\alpha$	0.4921	25.08	14.04	28.29	43.01		58.53	73 Ta	L $\alpha_1$	1.5220	8.15	44.42	98.22			
		K $\alpha_1$	0.4906	25.15	14.00	28.21	42.88		58.33		L $\alpha_2$	1.5329	8.09	44.75	99.17			
		K $\alpha_2$	0.4950	24.93	14.12	28.47	43.29		58.91		L $\beta_1$	1.3270	9.34	38.48	82.46			
		K $\beta_1$	0.4352	28.35	12.41	24.97	37.84		51.23		L $\beta_2$	1.2845	9.65	37.20	79.28			
K $\beta_2$		0.4259	28.97	12.14	24.43	37.00	50.06	L $\beta_3$	1.3068		9.49	37.87	80.94					
L $\alpha_1$		3.5999	3.43	126.77				L $\beta_4$	1.3458		9.21	39.05	83.89					
L $\alpha_2$		3.6089	3.42	127.34				L $\beta_5$	1.2555		9.87	36.33	77.16					
L $\beta_1$		3.3849	3.65	114.41				L $\beta_6$	1.3309		9.32	38.60	82.76					
L $\beta_2$		3.1750	3.89	104.09				L $\gamma_1$	1.1379		10.90	32.83	68.83					
L $\beta_3$		3.3058	3.73	110.37				L $\gamma_2$	1.1053		11.22	31.86	66.59					
L $\beta_4$		3.3433	3.69	112.26				L $\gamma_3$	1.0994		11.28	31.69	66.19					
L $\beta_6$		3.2690	3.77	108.56				L $\gamma_4$	1.0654		11.64	30.68	63.90					
L $\gamma_1$		3.0011	4.11	96.37				L $\gamma_5$	1.1729		10.57	33.87	71.26					
L $\gamma_2$		2.8327	4.36	89.42				L $\ell$	1.7284		7.17	50.84	118.29					
L $\gamma_4$		2.7775	4.44	87.23				L $\eta$	1.4711		8.43	42.86	93.89					
L $\gamma_5$		3.0847	4.00	100.01														
L $\eta$	3.7888	3.26	140.42															
51 Sb	K $\alpha$	0.4718	26.15	13.46	27.11	41.16	55.90	74 W	L $\alpha_1$	1.4764	8.36	43.02	94.33					
	K $\alpha_1$	0.4703	26.24	13.42	27.02	41.03	55.71		L $\alpha_2$	1.4874	8.30	43.36	95.26					
	K $\alpha_2$	0.4748	25.99	13.54	27.28	41.44	56.29		L $\beta_1$	1.2818	9.63	37.12	79.09					
	K $\beta_1$	0.4171	29.59	11.89	23.91	36.21	48.95		L $\beta_2$	1.2446	9.91	36.01	76.37					
	K $\beta_2$	0.4079	30.25	11.63	23.38	35.39	47.81		L $\beta_3$	1.2627	9.77	36.55	77.68					
	L $\alpha_1$	3.4394	3.59	117.34					L $\beta_4$	1.3016	9.48	37.72	80.56					
	L $\alpha_2$	3.4484	3.58	117.83					L $\beta_5$	1.2154	10.15	35.14	74.27					
	L $\beta_1$	3.2257	3.83	106.47					L $\beta_6$	1.2899	9.57	37.37	79.68					
	L $\beta_2$	3.0233	4.08	97.33					L $\gamma_1$	1.0985	11.23	31.66	66.14					
	L $\beta_3$	3.1526	3.91	103.06					L $\gamma_2$	1.0681	11.55	30.76	64.08					
	L $\beta_4$	3.1901	3.87	104.80					L $\gamma_3$	1.0620	11.62	30.58	63.67					
	L $\beta_6$	3.1151	3.96	101.36					L $\gamma_4$	1.0277	12.01	29.57	61.39					
	L $\gamma_1$	2.8516	4.33	90.17					L $\gamma_5$	1.1323	10.90	32.66	68.45					
	L $\gamma_2$	2.6953	4.58	84.04					L $\ell$	1.6782	7.35	49.26	112.93					
L $\gamma_4$	2.6398	4.67	81.93				L $\eta$	1.4211	8.68	41.33	89.80							
L $\gamma_5$	2.9319	4.21	93.46															
L $\ell$	3.8883	3.17	149.87															
L $\eta$	3.6076	3.42	127.26															
56 Ba	K $\alpha$	0.3866	31.92	11.02	22.14	33.48	45.17	82 Pb	L $\alpha_1$	1.175	10.50	33.93	71.41	122.19				
	K $\alpha_1$	0.3851	32.04	10.98	22.05	33.35	44.98		L $\alpha_2$	1.1865	10.40	34.27	72.22	124.25				
	K $\alpha_2$	0.3897	31.67	11.11	22.32	33.75	45.55		L $\beta_1$	0.9829	12.55	28.26	58.44	94.16				
	K $\beta_1$	0.3408	36.21	9.71	19.49	29.42	39.58		L $\beta_2$	0.9822	12.56	28.24	58.40	94.07				
	K $\beta_2$	0.3328	37.08	9.48	19.03	28.71	38.61		L $\beta_3$	0.9691	12.73	27.85	57.55	92.44				
	L $\alpha_1$	2.7759	4.45	87.17					L $\beta_4$	1.0075	12.25	28.98	60.05	97.29				
	L $\alpha_2$	2.7855	4.43	87.54					L $\beta_5$	0.9526	12.95	27.37	56.48	90.43				
	L $\beta_1$	2.5682	4.80	79.26					L $\beta_6$	1.0210	12.09	29.38	60.94	99.05				
	L $\beta_2$	2.4043	5.13	73.33					L $\gamma_1$	0.8397	14.70	24.07	49.30	77.46				
	L $\beta_3$	2.5164	4.90	77.36					L $\gamma_2$	0.8210	15.03	23.53	48.13	75.42				
									L $\gamma_3$	0.8147	15.15	23.35	47.74	74.74				
									L $\gamma_4$	0.7858	15.70	22.51	45.95	71.67				
									L $\gamma_5$	0.8665	14.24	24.85	50.99	80.42				

LiF200-Kristall mit Netzebenenabstand  $2d = 4.0267 \text{ \AA}$ , Wellenlänge und Goniometerwinkel  $2\theta$