

# Synchrotron-Röntgenfluoreszenzanalyse an ANKA

S. Staub, R. Simon, C. Frieh, M. Hagelstein, ISS

## Einleitung

Mit der Synchrotron-Röntgenfluoreszenzanalyse (SyRFA) ist die zerstörungsfreie Spurenelementbestimmung in biologischen, geologischen, mineralogischen und umweltrelevanten sowie archäometrischen Proben möglich. Dabei handelt es sich um eine Multielementanalyse mit niedrigen Nachweisgrenzen im Nanogramm/Gramm-Bereich. Durch Fokussierung der Anregungsstrahlung auf wenige Mikrometer ist eine hohe Ortsauflösung möglich ( $\mu$ SyRFA).

Die Messzeitnachfrage für den  $\mu$ SyRFA-Messplatz an der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) ist groß. Die Vielfalt der bearbeiteten wissenschaftlichen Fragestellungen wird nachfolgend anhand von drei Beispielen illustriert.

Im Rahmen des EU-Projekts „Mikro-XRF“ [1] wird die  $\mu$ SyRFA-Methode weiterentwickelt, um sie als Referenzmethode für andere analytische Strahlentechniken wie Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) oder Röntgenpho-

toelektronenspektrometrie (XPS) zu verwenden.

## Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Atome in einer zu untersuchenden Probe, die mit hartem Röntgenlicht bestrahlt werden, senden charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung aus. Seine spektrale Zusammensetzung und die Intensität der einzelnen Linienanteile verrät in welchen Konzentrationen die einzelnen Spurenelemente vorliegen.

Neben der Elementzusammensetzung der Probe und deren Konzentrationen erhält man durch Abrastern einer Probe zusätzliche Informationen über die räumliche Verteilung der einzelnen Elemente.

## Der ANKA Synchrotron-Röntgenfluoreszenz-messplatz

Die Nutzung der intensiven Synchrotronstrahlung von ANKA [2] für die RFA ermöglicht eine besonders hohe Nachweisempfind-

lichkeit. Elemente wie Mangan, Kobalt und Kupfer lassen sich in Femtogramm-Mengen (einem Millionstel eines Staubkorns) identifizieren. Mit dem auf wenige Mikrometer gebündelten Strahl können selbst geringste Probenmengen gemessen sowie einzelne Bereiche einer Probe Punkt für Punkt zerstörungsfrei analysiert werden.

Der Aufbau des  $\mu$ SyRFA-Messplatzes [3] an ANKA ist in Abb. 1 dargestellt. Die Elemente des Messaufbaus werden im Folgenden kurz beschrieben.

Synchrotronstrahlung entsteht bei der Ablenkung hochrelativistischer Elektronen an einem Ablenkmagneten des Speicherringes. Das Schlitzsystem blendet aus dem Strahlenfächer einen nutzbaren Anteil aus. Einerseits steht damit ein polychromatischer Röntgenstrahl in einem Energiebereich von 2 – 30 keV mit wenigen Millimetern Durchmesser für  $\mu$ SyRFA-Messungen zur Verfügung. Andererseits lässt sich die Energie der Röntgenstrahlung mit dem Monochroma-

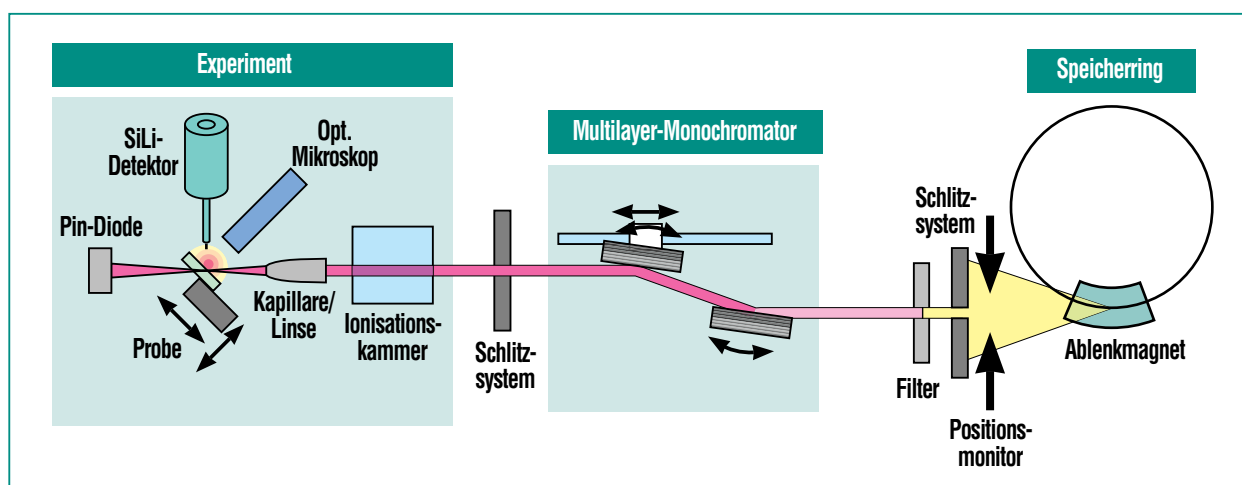


Abb. 1: Skizze des ANKA Synchrotron-Röntgenfluoreszenz-Messplatzes.

tor im Bereich von 2 bis 24 keV einstellen. Dadurch lassen sich Spurenelemente gezielt anregen oder störende Elemente gleichsam „ausblenden“, wie Abb. 2 am Beispiel einer stark eisenhaltigen Mineralprobe verdeutlicht. Zur Bestimmung des Eisenanteils wählt man eine Anregungsenergie oberhalb der Absorptionskante von Eisen. Das Spektrum zeigt nur die Eisenfluoreszenz, die Signale der leichteren Elemente sind kaum zu beobachten. Sie sind jedoch leicht nachzuweisen, wenn eine Anregungsenergie genutzt wird, die unterhalb der Eisenabsorptionskante liegt. Damit ist es auch möglich, röntgenanalytische Problemfälle, wie die Bestimmung von Nickelpuren in Kupferlegierungen, zu lösen.

Die direkte Probenumgebung ist in einer Vakuumkammer aufgebaut. Durch Evakuierung oder Einsatz einer Heliumatmosphäre kann Absorption niederenergetischer Röntgenstrahlung in der Atmosphäre vermieden und da-

mit der zu analysierende Elementkatalog auf den Bereich der leichten Elemente erweitert werden. Damit sind die Elemente von Natrium bis Plutonium an ANKA bestimmbar.

Für hochauflösende ( $\mu$ SyRFA-) Messungen wird der Strahl auf die Probe fokussiert. Als Linsensystem werden Röntgenkapillaren und refraktive Röntgenlinsen eingesetzt.

In einer Röntgenkapillare wird der Röntgenstrahl an den Wänden der konisch zulaufenden Kapillare reflektiert und in der Austrittsöffnung an der Kapillarspitze konzentriert. Bei ANKA beträgt der mit Röntgenkapillaren erreichte Fokusbereich derzeit 10  $\mu$ m bei einem Intensitätsgewinn in der Größenordnung von 10 bis 30.

Refraktive Röntgenlinsen bestehen aus einem Array kleiner Linsenelemente, die bisher vorwiegend auf der Basis leichter Elemente (Si, Be, Al) gefertigt wurden.

Dem Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) ist es gelungen, refraktive Röntgenlinsen aus strahlungsbeständigem Polymer herzustellen. Diese Linsen wurden an der ANKA-Fluoreszenz-Beamline charakterisiert und lieferten erste vielversprechend Ergebnisse [4]. Sie erzielen einen deutlichen Intensitätsgewinn (derzeit 75-fach) bei einer Fokusgröße von 4  $\mu$ m x 12  $\mu$ m und relativ kurzer Brennweite. Die Linsen werden weiter optimiert bis zur universellen Einsatzreife.

Der kleine Querschnitt der fokussierten Strahlung ermöglicht es, kleinste Proben effektiv zu untersuchen oder orts aufgelöste Spurenelementanalysen in unterschiedlichen Matrices durchzuführen. Die Intensität im Fokus beträgt typischerweise  $10^{13}$  Photonen  $s^{-1} mm^{-2}$ . Damit ist eine Bestimmung von Spurenelementgehalten bis in den Femtogramm Bereich möglich.

Durch die Motorisierung der Probenhalterung und Steuerung des Messplatzes durch eine spezielle Scansoftware können Probenbereiche fein abgerastert und Elementverteilungen mit bis zu 1  $\mu$ m Ortsauflösung bestimmt werden.

Die Fluoreszenzstrahlung wird mit einem Oxford 30 mm<sup>2</sup> Si(Li)-Halbleiterdetektor mit digitalem Signalprozessor (Gresham) detektiert. Die Energieauflösung dieses Detektors beträgt 135 eV (Halbwertsbreite) bei einer Energie von 5,9 keV (Mn-K $\alpha$ ).

Zusätzlich erlaubt der flexible Aufbau des ANKA-Fluoreszenz-Messplatzes den Einfallswinkel der anregenden Röntgenstrahlung auf die Probe bis hin zum

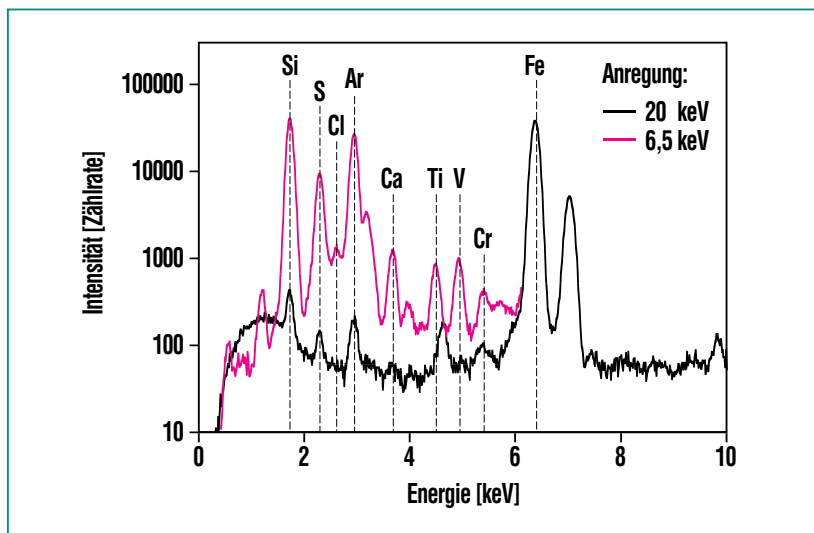


Abb. 2: Vergleich der Fluoreszenzspektren einer Gesteinsprobe (Jarosit) mit verschiedenen Anregungsenergien.

streifenden Einfall zu variieren und damit die Durchführung von Totalreflektions-Röntgenfluoreszenzanalysen (TRFA). Ohne Probenumbau können Messungen in Totalreflexionsgeometrie durchgeführt werden.

### Nachweisgrenzen

Die relativen und absoluten Nachweisgrenzen der  $\mu$ SyRFA wurden an zertifizierten Standardreferenzmaterialien (NIST SRM 613, SRM 1577b, SRM 1832, SRM 1833) bestimmt.

Bei Anregung einer äußerst kleinen Probenfläche von lediglich  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  werden, bedingt durch den hohen Polarisationsgrad und die Brillanz der vom Synchrotron ANKA bereitgestellten Röntgenstrahlung, relative Nachweisgrenzen im Bereich von 15 bis 100 ng/g (ppb) für die Elemente Kupfer ( $Z = 29$ ) bis Molybdän ( $Z = 42$ ) erreicht. Diese sind vergleichbar mit Ergebnissen, die an der Beamline ID18F der European Synchrotron Radiation Facility erzielt wurden [5].

Absolute Nachweisgrenzen liegen für die Elemente Vanadium ( $Z = 23$ ) bis Kupfer ( $Z = 29$ ) bei 3-10 fg ( $10^{-15}$  g) [6].

### Anwendungen

Typische Anwendungen der SyRFA sind Spurenelementbestimmungen in verschiedenen Materialien wie Metallen und Legierungen z.B. die Bestimmung von Spurenverunreinigungen auf Waferoberflächen [7].

Weitere Anwendungen betreffen die Möglichkeit, Multielement-

analysen mit höchster Ortsauflösung durchzuführen. So wurden mit Synchrotronstrahlung Elementverteilungen in einzelnen Aerosolpartikeln auf Filtern [8] und in einzelnen Zellen [9] untersucht.

An ANKA wurden Handschriften und frühe Drucke (s. Beispiel 1) sowie geologische und mineralogische Proben (s. Beispiel 2) analysiert.

Außerdem wurden orts aufgelöste Analysen toxischer Elemente und Schadstoffe in Umweltproben sowie biologischer Materialien wie Haaren (s. Beispiel 3) an ANKA durchgeführt.

#### Anwendungsbeispiel 1: *Analyse historischer Manuskripte*

In Zusammenarbeit mit G. Banik, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, und W. Faubel, IFIA, werden historische Handschriften und frühe Buchdrucke untersucht [10, 11].

Als Beispiel eines frühen Buchdrucks wurde ein original handkoloriertes Kräuterbuch „Herbarium imagines vivae / Imaginum Herbarum Pars II“ aus dem 16. Jhd. von der Senckenbergischen Bibliothek, Frankfurt, der größten Spezialbibliothek für beschreibende Naturwissenschaften in Deutschland, analysiert. Das Kräuterbuch besteht aus zwei Teilen von 1538 und 1536 und ist das einzige mit originalem Renaissanceeinband in öffentlichen Bibliotheken in Deutschland, Österreich und der Schweiz. Kräuter und Pflanzen wurden mit Holzschnittdruck gedruckt und anschließend hand-

koloriert. Das Kräuterbuch weist Schäden wie Verbräunungen, Wasserränder, Fleckenbildungen und Farbveränderungen auf, weshalb zur Unterstützung von Restaurierungsmaßnahmen die Bestimmung der Farbzusammensetzung der Kolorierungen notwendig ist. Da die Probenahme insbesondere bei Papierobjekten ausgeschlossen ist, wurde die zerstörungsfreie  $\mu$ SyRFA eingesetzt (s. Abb. 3).

Die grüne Kolorierung zeigt neben einem größeren Kupfergehalt Bestandteile des geleimten Papiers (Kalium, Calcium, Mangan, Eisen, Rubidium und Strontium). Der Vergleich der Kupferverteilung im Kräuterbuch mit einem original unkolorierten Deckblatt



**Abb. 3:**  $\mu$ SyRFA-Aufbau mit spezieller Probenhalterung für die Analyse einzelner Buchseiten.

bestätigte die Migration von Kupfer im Papier durch einen Wasserschaden. Die grüne Kolorierung wurde anhand von Referenzmaterialien als Grünspan identifiziert. Das wasserlösliche Kupferpigment Grünspan katalysiert Oxidationsprozesse von Cellulose und zerstört durch den sogenannten Kupferfraß das Papier.

### Anwendungsbeispiel 2: Analyse geologischer Proben

Untersuchungen zur Entstehung und Herkunft geologischer Pro-

ben werden in Zusammenarbeit mit U. Kramar, M. Harting und D. Stüben, Universität Karlsruhe, durchgeführt [12] (s. Abb. 2).

Im Rahmen des Internationalen Kontinentalen Tiefbohrprojekts (ICDP) wird ein Krater bei Chicxulub (Außendurchmesser 180 – 200 km) auf der nördlichen Halbinsel Yucatan in Mexiko untersucht, der vor 65 Mio. Jahren durch den Einschlag eines Meteoriten mit 10 km Durchmesser entstand. Durch den Einschlag dieses Meteoriten wurden auch Mikrotektite und Spherule rund

um den Golf von Mexiko und in Zentralamerika verteilt. Diese Mikrotektite und Spherule bestehen aus Kondensationsprodukten, Schmelzprodukten und Fragmenten des ursprünglichen Gesteins und können auch Komponenten des Meteoriten enthalten. Durch die Bestimmung der orts aufgelösten Verteilung ihrer Spurenelemente mit  $\mu\text{SyRFA}$  an ANKA werden „Spurenelement-Fingerabdrücke“ ermittelt, die ihre Zuordnung zum Ausgangsmaterial im Krater ermöglichen. Dazu wird die Probe mit fokussiertem Röntgenstrahl gescannt und

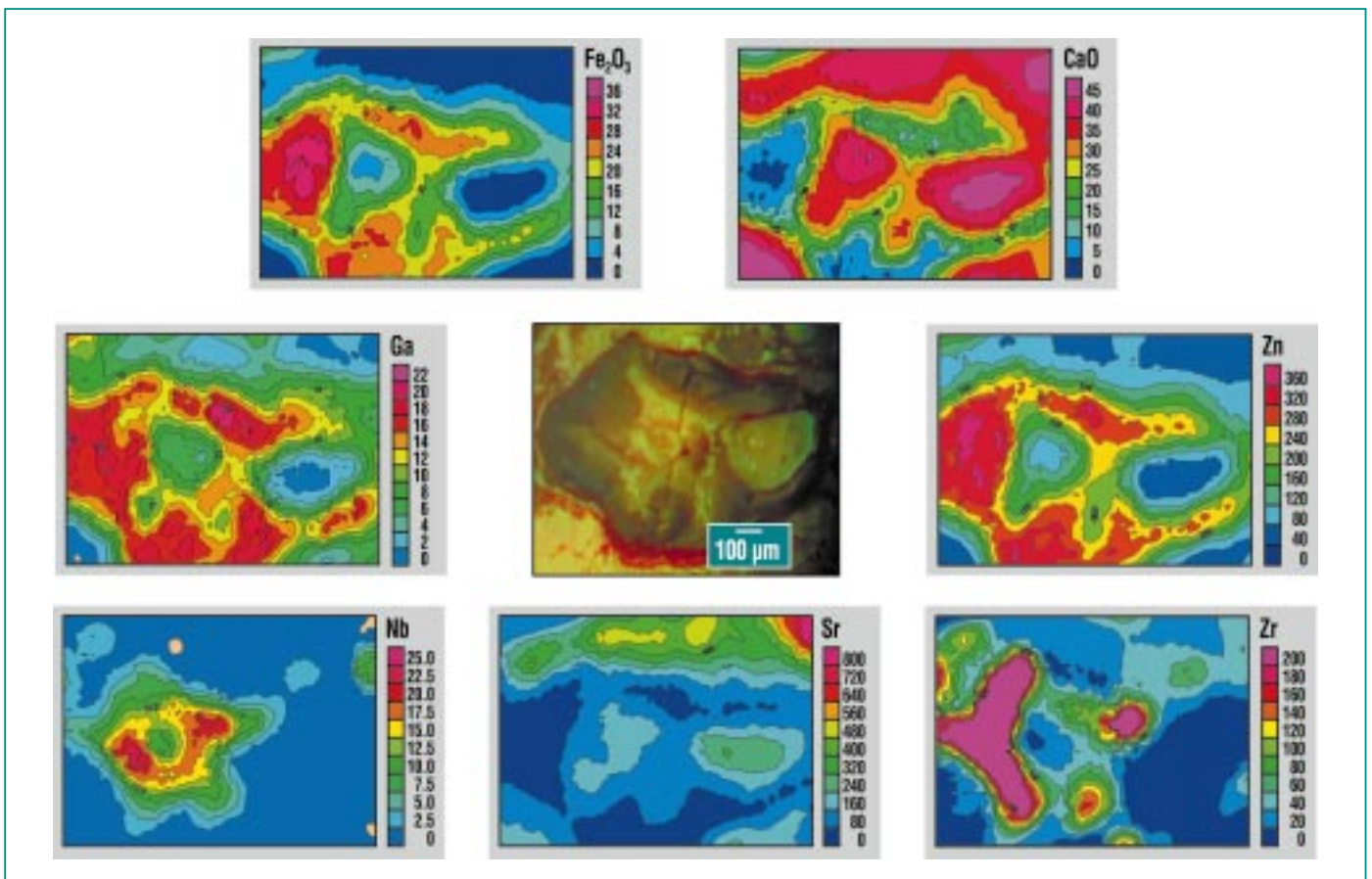
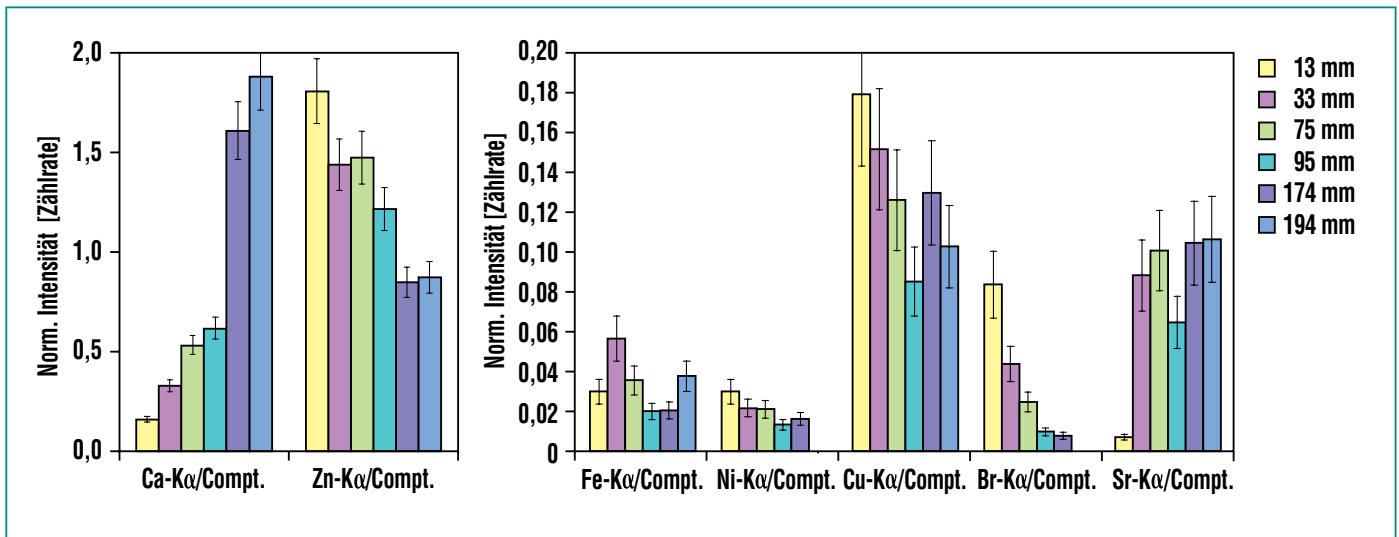


Abb. 4: 2D-Flächenscan eines Mikrotektits aus der Umgebung des Chicxulub-Impact-Kraters (Bochil) mit monochromatischer Anregung bei 21 keV (Auflösung: 20 µm x 40 µm, Messzeit: 15 h); Optisches Mikroskopiebild des Schmelzpartikels (Mitte) und  $\mu\text{SyRFA}$ -Elementkonzentrationsverteilungen (CaO- und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen in %, Zink-, Gallium-, Strontium-, Zirkonium- und Niobkonzentrationen in µg/g).



**Abb. 5: Abhängigkeit der Elementintensitäten (Normierung auf den Comptonpeak) von der Haarlänge (Entfernung von der Haarwurzel in mm).**

ein energiedispersives Spektrum für jeden Messpunkt aufgenommen. Als Ergebnis der Messungen erhält man orts aufgelöste Verteilungsmuster der Spurenelementkonzentrationen, wie Abb. 4 illustriert.

Der untersuchte Mikrotektit stammt aus der Umgebung des Chicxulub-Kraters (Bochil).

### Anwendungsbeispiel 3: *Analysen einzelner menschlicher Haare*

Die Bestimmung von Elementverteilungen in verschiedenen Gewebearten wie Knochen, Zähnen und Weichteilen ermöglicht ein besseres Verständnis der Rolle einzelner Elemente in den Lebensprozessen. Von besonderem Interesse sind Wirkungsmechanismen äußerer Einflüsse. Dabei müssen Aussagen über Gesamtkonzentrationen durch Informationen über die örtliche Verteilung der Analyten ergänzt werden.

An ANKA wurden Haare verschiedener menschlicher Individuen mit  $\mu$ SyRFA hinsichtlich der Elementverteilung in Zusammenarbeit mit T. Ernst, ANKA GmbH, untersucht [13]. Faktoren wie Umweltgifte, Krankheiten, die Einnahme von Pharmawirkstoffen oder Drogen und die Behandlung mit kosmetischen Produkten können einen Einfluss auf die Elementverteilung haben.

Von besonderem Interesse ist die Bestimmung des Konzentrationsprofils der Spurenelemente entlang des Haares (s. Abb. 5), da es die Historie einer Person reflektiert [14].

Betrachtet man die Elementverteilungen, so zeigen einige Elemente mit zunehmender Haarlänge eine deutliche Zunahme der Elementintensitäten. Die Calciumintensität ist nahezu linear abhängig von der Haarlänge. Für andere Elemente wie Zink, Nickel, Kupfer und Brom wird eine Abnahme der Intensitäten

sichtbar und eine dritte Gruppe, Eisen und Strontium zeigt keinerlei Abhängigkeit der Elementintensitäten von der Haarlänge.

Haaranalysen von verschiedenen Personen zeigten für Calcium (Zunahme) und Brom (Abnahme) für alle Individuen jeweils das gleiche Verhalten. Beim Zink wurden sowohl Zu- als auch Abnahmen mit zunehmender Haarlänge festgestellt. Dies ist ein Zeichen für die große biologische Variabilität, welche systematisch untersucht werden muss.

### Danksagung

Unseren Kooperationspartnern und Kollegen von ANKA gilt unser besonderer Dank.

Der Europäischen Union danken wir für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des „Mikro-XRF“ Projekts mit dem Förderkennzeichen G6RD-2000-0345.

## Literatur

- [1] „Mikro-XRF“ Projekt im 5. Rahmenprogramm der Europäischen Union, Förderungskennzeichen: G6RD-2000-0345
- [2] „Synchrotronstrahlung für Forschung und Entwicklung“, Nachrichten des Forschungszentrums Karlsruhe 32 Bd. 4 (2000)
- [3] R. Simon, G. Buth, M. Hagelstein, *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B* 199 (2003) 554-558
- [4] V. Nazmov, J. Mohr, R. Simon, *ANKA Annual Report (2003)* 98-99
- [5] A. Somogyi, M. Drakopoulos, L. Vincze, B. Vekemans, C. Camerani, K. Janssens, A. Snigirev, F. Adams, *X-Ray Spectrom.* 30 (2001) 242-252
- [6] R. Simon, S. Staub, C. Frieh, *ANKA Annual Report (2003)* 15
- [7] B. Beckhoff, R. Fliegau, G. Ulm, *Spectrochim. Acta B* 56 (2001) 2073-2083
- [8] J. Osán, S. Török, J. Fekete et al., *Energ Fuel* 14 (2000) 986-993
- [9] H. Yuying, Y. Wu, L. Zhao et al., *Spectrochim. Acta B* 56 (2001) 2057-2062
- [10] S. Staub, N. Klinger, S. Heißler, W. Faubel, A. Pataki, G. Banik, *ANKA Annual Report (2003)* 94-95
- [11] W. Faubel, S. Heißler, H. Klewe-Nebenius, E. Willin, *diese Nachrichten*
- [12] U. Kramar, M. Harting, R. Simon, S. Staub, D. Stüben, *ANKA Annual Report (2003)* 96-97
- [13] T. Ernst, S. Staub, R. Simon, *ANKA Annual Report (2003)* 92-93
- [14] D. A. Carpenter, *Industrial applications of  $\mu$ -XRF*, in: K. H. A. Janssens, F. C. V. Adams, A. Rindby, *Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis*, WILEY-VCH, Weinheim (2000) 358