

Problemstellung

Die Totalreflektionsröntgenfluoreszenz Analyse (TRFA) ist eine mikroanalytische Methode zur **Spurenelementbestimmung**. Ein großer Vorteil besteht darin, dass diese im Vergleich zur AAS einen **weiten Elementbereich** abdeckt und bereits **kleinste Probenmengen** ($< 1 \mu\text{g}$) zur Elementbestimmung ausreichen. Somit lassen sich vor allem besonders wertvolle Proben oder solche, die nur in geringer Menge vorhanden sind, zerstörungsfrei untersuchen.

Synchrotron TRFA (SR-TRFA)

Im Vergleich zur konventionellen TRFA mit Röntgenröhren erlaubt die SR-TRFA absolute Nachweisgrenzen im **Femtogramm**bereich (fg) und die Untersuchung der Oxidationsstufe eines Elements mit Hilfe der **Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie** (XANES).

Ein spezieller SR-TRFA-Aufbau wurde bereits am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) entwickelt und bis zum Shut-Down von Doris III erfolgreich betrieben [1,2]. In dieser Arbeit berichten wir über die Neuinstallation dieses **SR-TRFA-Aufbaus an der BAMline** [3] am Berliner Elektronenspeicherring BESSY II. Schätzungsweise sind zur Zeit 55 Beamlines im Prinzip TRFA-fähig [4]. Dieser an der BAMline ist auf SR-TRFA und XANES spezialisiert, der Messungen im Vakuum erlaubt.

Theoretischer Hintergrund

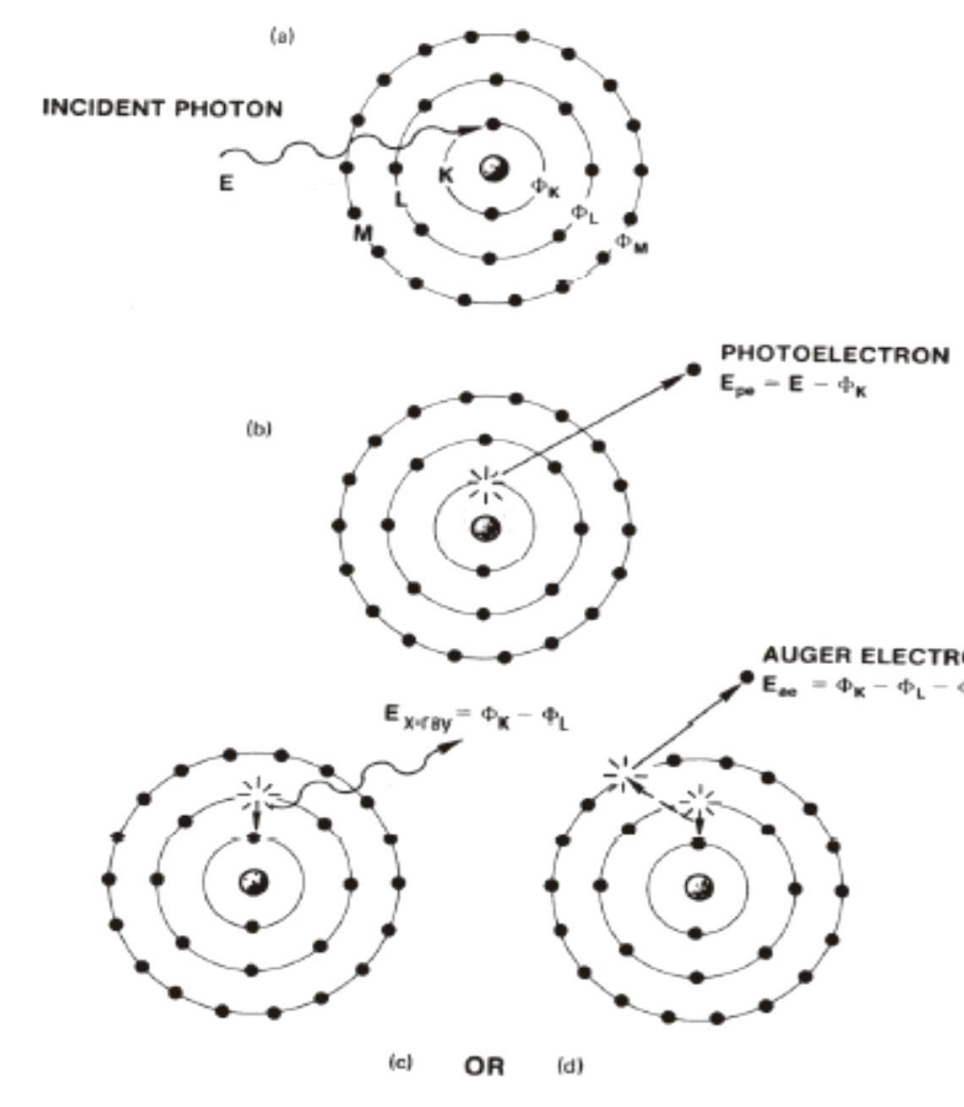


Abb. 1: Photoelektrischer Effekt

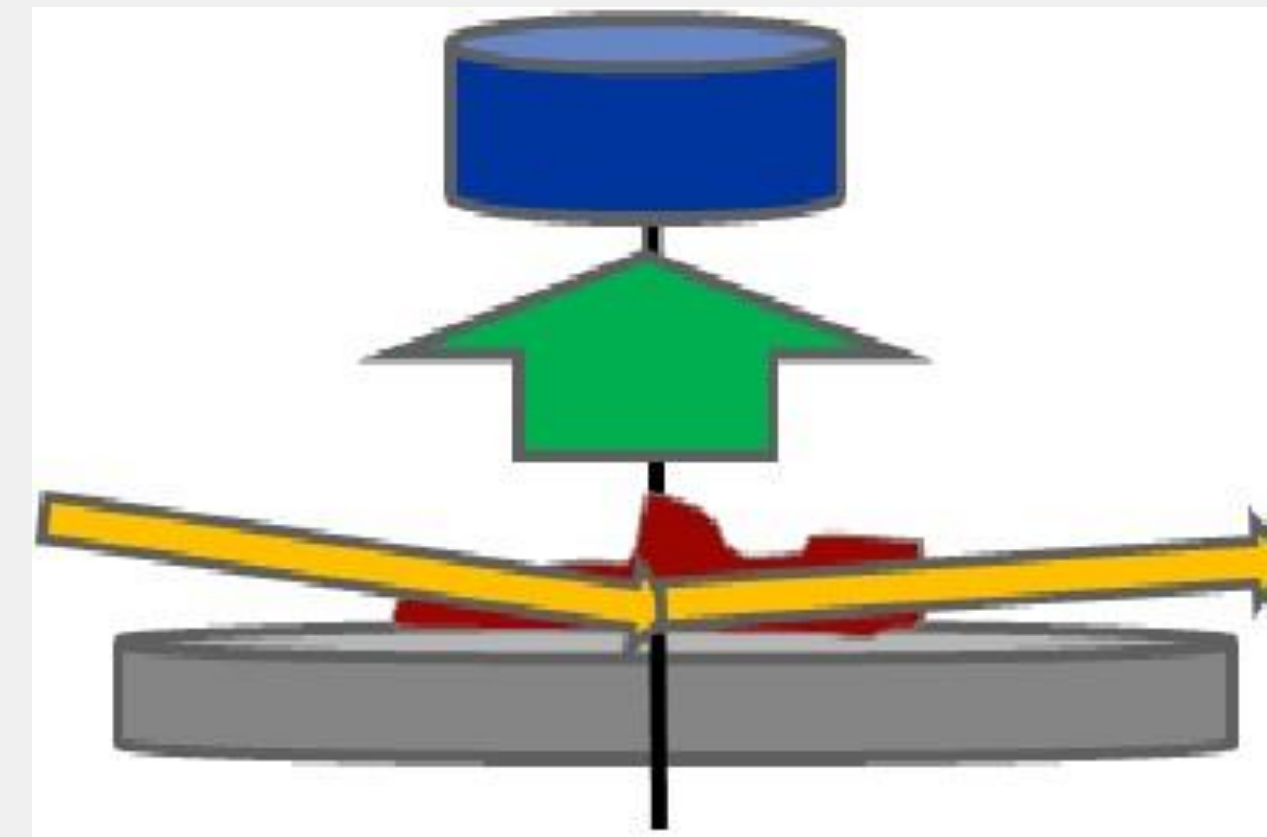


Abb. 2: Das Prinzip der Totalreflektion

Durch Röntgenstrahlen, die auf die zu untersuchende Probe gerichtet sind, werden die Atome eines Elementes angeregt und **kernnahe Elektronen** ionisiert. Diese Leerstelle wird durch ein gebundenes Elektron einer höheren Schale gefüllt (Abb. 1). Die dabei **freiwerdende Energie** kann in Form von elementspezifischer **Röntgenfluoreszenz** abgegeben [5] und mittels eines energiedispersiven Detektors dem jeweiligen Element zugeordnet werden. Um eine möglichst empfindliche Analyse gewährleisten zu können, wird in **Geometrie der Totalreflektion** angeregt. Der Winkel des Röntgenstrahls sollte etwa 0,7 des kritischen Winkels betragen (Abb. 2), um möglichst wenig Streuung vom Probenträger zu detektieren.

Aufbau der SR-TRFA

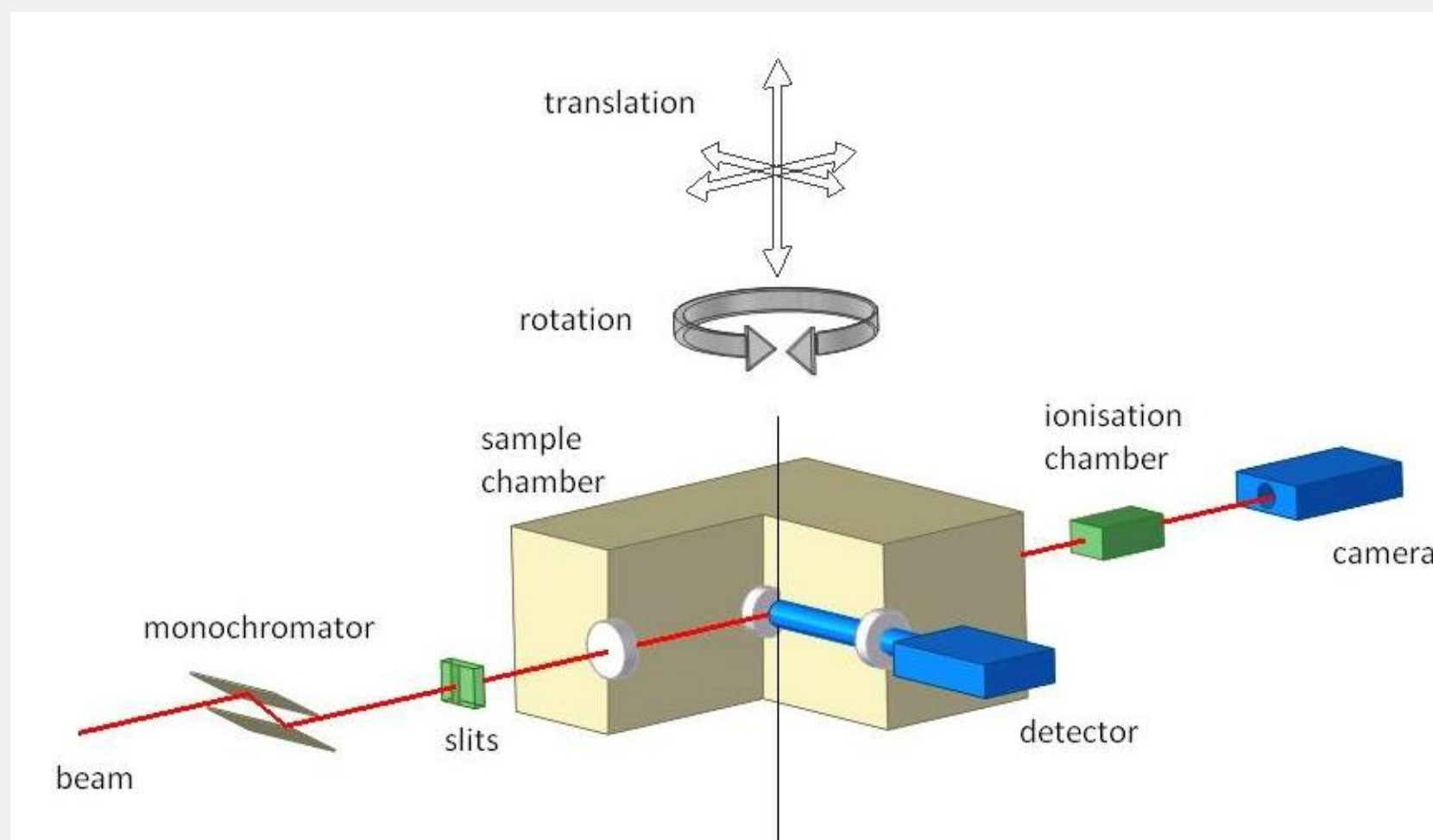


Abb. 3: Schematischer Aufbau (oben) und realer Aufbau (unten)

- Zwei Fenster erlauben es, den **Synchrotronstrahl** in die Kammer ein- und wieder austreten zu lassen (Abb. 3).
- Ein **Silicon Drift Detector** (SDD) ist am dritten Fenster der Kammer angeschlossen (Abb. 4), in welcher sich auch die zu untersuchenden Proben befinden; dabei ist auf einen sehr geringen Abstand zwischen dem **Detektor und der Probe** zu achten.
- Ein Motor ermöglicht die Bedienung des Probenwechslers innerhalb der Kammer, welche bei Bedarf evakuiert werden kann.



Abb. 4: Blick in die Probenkammer

- Der ankommende Strahl trifft in einem Winkel von **unter $0,1^\circ$** auf die Probe.
- Zur Ausrichtung der Totalreflektion sind unterhalb der Kammer **drei motorisierte Schlitten** für Drehung, Höhenverstellung und die Position zum Strahl angebracht.
- Eine Kamera am Ende des Aufbaus dient als Hilfsmittel zur Kontrolle der **Einstellung der Totalreflektion**.

Nachweisgrenzen bekannter Nickelproben / NIST-Probe

- Die Nachweisgrenze für eine **10 pg Nickel-Probe** bei einer Messzeit von 1000 s lag bei 60 fg.
- Somit ist die Grenze deutlich unter den Labor-TRFA Nachweisgrenzen.

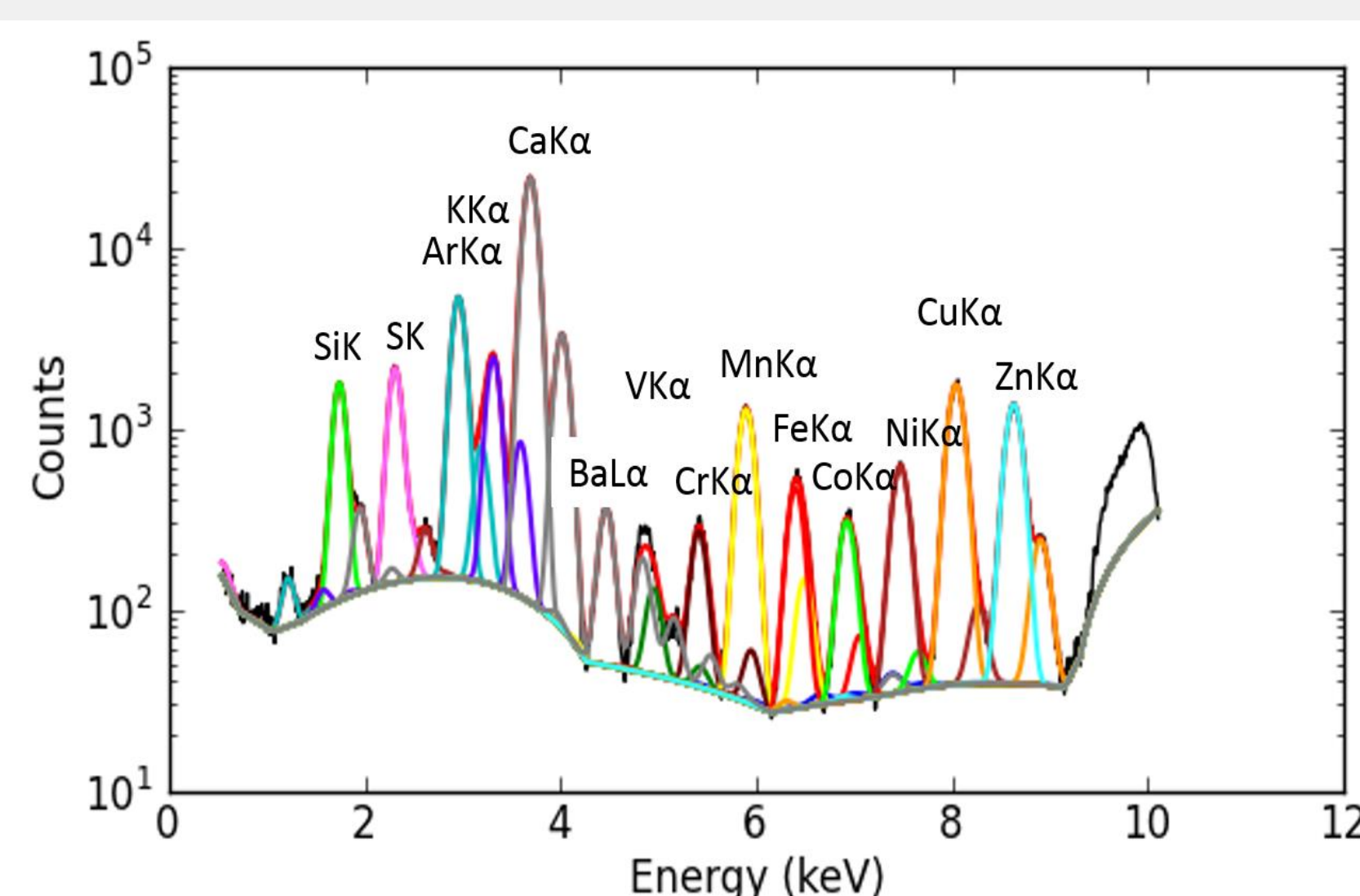


Abb. 5: Ergebnisse der NIST-1640-Probe

- Eine definierte, wässrige Probe (NIST 1640) wurde zur Bestimmung der Genauigkeit analysiert (Abb. 5).
- Elemente oberhalb der **Nachweisgrenze** wichen lediglich $<10\%$ von zertifizierter Konzentrationen ab (Ni, Cr und Ba zwischen 20-30%).

Speziation von Re (XANES)

- Analyse verschiedener **Rhenium-Proben**:
- Für diese Bestimmung ist XANES ein geeignetes Mittel, welches die Spektren am Rand der L₃- und deren L_α-Linie nutzt.
- Die Analyse erfolgte an **NaReO₄ (Re_{VII})** und **ReI₃ (Re_{III})**.

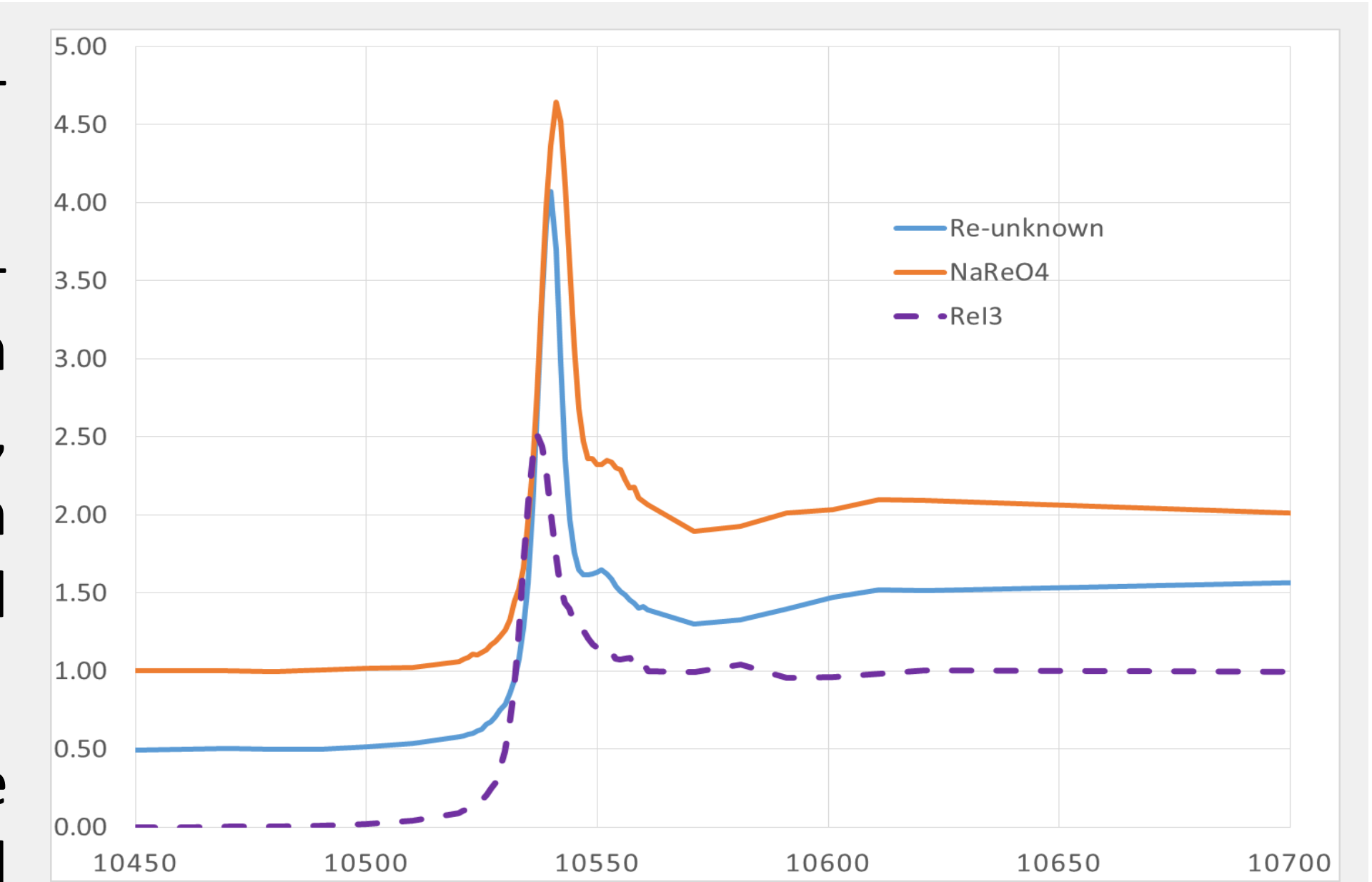


Abb. 6: XANES Spektrum von NaReO₄, ReI₃ und der unbekannt Probe

- Eine Kantenverschiebung um 3 eV konnte aufgrund der unterschiedlichen Oxidationsstufen nachgewiesen werden (Abb. 6).
- Die Analyse einer **unbekannten Rhenium-Probe** zeigte, dass diese die gleiche Oxidationsstufe wie das NaReO₄ (Re_{VII}) hat.