
RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE
MITTELS EINES MIT KRYPTON BEFÜLLTEN
PROPORTIONALZÄHLROHRS
UND
 ^{109}Cd ALS RÖNTGENQUELLE

von
Dirk R. Schwartz

Diplomarbeit in Physik

angefertigt am
Helmholtz – Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

im
Oktober 2011

Anfertigung mit der Genehmigung
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate als solche kenntlich gemacht habe.

Referent: PD Dr. Reiner Vianden
Koreferent: Prof. Dr. Kai-Thomas Brinkmann

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Charakteristische Röntgenstrahlen	3
2.1.1	Röntgenniveaus	4
2.1.2	Sekundäranregung	5
2.2	Ionisationswirkung von γ -Strahlung	7
2.2.1	Photoeffekt	7
2.2.2	Comptoneffekt	8
2.2.3	Paarbildung	9
2.3	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	9
2.3.1	Winkeldispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA)	9
2.3.2	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA)	9
2.4	Gasgefüllte Ionisationsdetektoren	11
2.4.1	Lawinenbildung ab dem Proportionalbereich	13
2.4.2	Löschung	14
2.4.3	Nachweisempfindlichkeit und Energiekompensation von γ -Quanten in Zählrohren bei niedrigen Energien	15
2.4.4	Nachweis von Ereignissen	16
2.4.5	Schaltung eines Zählrohres	16
2.4.6	Zeitliches Auflösungsvermögen des Proportionalzählrohrs	19
3	Versuchsaufbau und Geräte	21
3.1	Versuchsaufbau	21
3.1.1	Versuchsaufbau für die Untersuchung des Messverhaltens dieses spe- ziellen Proportionalzählrohrs	21
3.1.2	Messaufbau für die ED-RFA	21
3.2	Verwendete Geräte	23
3.2.1	Proportionalzählrohr	23
3.2.2	Hochspannungsversorgung	24
3.2.3	Vorverstärker	24
3.2.4	Verstärker	24
3.2.5	Vielkanalanalysator (MCA)	25
4	Messungen und Auswertung	27
4.1	Messverhalten des Proportionalzählrohrs	27
4.1.1	Detektionsverhalten bei unterschiedlichen Betriebsspannungen des Zählrohrs	27

4.1.2	Detektionsverhalten bei unterschiedlichen Abständen von Quelle und Detektor	29
4.1.3	Detektionsverhalten bei zunehmender Betriebszeit des Zählrohrs . .	30
4.1.4	Energiekalibrierung des Messbereichs	31
4.1.5	Vergleich unterschiedlicher γ -Energien vor dem Detektor	33
4.1.6	Einsatz eines Kollimators	36
4.1.7	Energiekalibrierung mit Kollimator	37
4.1.8	Positionierung des Kollimators vor dem Detektor	38
4.2	ED-RFA-Messungen	41
4.2.1	EDRFA-Spektren bekannter Materialien	42
5	Zusammenfassung und Ausblick	51
	Literaturverzeichnis	ii
	Danksagung	iii

1 Einleitung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist seit den 50er Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts eine gern benutzte Methode um eine unbekannt Probe auf ihre Zusammensetzung hin zu untersuchen. Bei dieser Analysemethode wird eine Probe Röntgenstrahlung ausgesetzt, welche entweder durch einen Röntgenerators oder eine radioaktive Quelle erzeugt wird. Die zu analysierende Probe emittiert dann ihrerseits charakteristische γ -Quanten anhand derer man die Zusammensetzung der Probe ermitteln kann. Bei der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA) kommt hinzu, dass man die Probe zerstörungsfrei untersuchen kann, im Gegensatz zur winkeldispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA). Die ED-RFA benötigt auch keinen komplizierten Versuchsaufbau. Ihr Aufbau kann sehr kompakt gehalten werden, so dass eine Analyse vor Ort durchgeführt werden kann und man die zu untersuchende Proben für eine Analyse nicht erst in ein Labor schicken muss.

Geplant ist der Einsatz der ED-RFA für eine Mission zum Jupitermond Io, wo die ED-RFA Aufschluss über die Zusammensetzung von Gesteinsproben geben soll. Auf dieser Mission soll ebenfalls die Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt werden. Mit Hilfe der XRD erhält man Auskunft über die Kristallstruktur einer Probe. Die Untersuchung wird ebenfalls mit einem Proportionalzählrohr gemacht. Unter dieser Voraussetzung kann man für zwei verschiedene Messungen einen Detektor nutzen, was Platz spart.

Die Wahl eines Proportionalzählrohrs (Auflösung der Energielinien ca. 20 %) als Detektor, und nicht die eines Halbleiterdetektors mit seiner besseren Energieauflösung von 3 %, ist dem Einsatzort der ED-RFA geschuldet.

Die Flugzeit zu dem Jupitermond beträgt mindestens $6\frac{1}{2}$ Jahre. Die Raumsonde muss hierbei mehrmals an der Erde und dem Mars vorbeifliegen und nutzt dabei deren Gravitationsfelder, um die erforderliche Reisegeschwindigkeit zu erreichen.

Während dieses Fluges ist der Detektor permanent kosmischer γ -Strahlung ausgesetzt. Ein Halbleiterdetektor hat aber nur eine endliche Lebensdauer, er wird durch γ -Strahlung die er detektiert auch geschädigt. Bei einem Proportionalzählrohr ist dies nicht der Fall. Dies ist ein entscheidender Grund für den Einsatz eines Proportionalzählrohrs auf der Mission zum Jupitermond Io.

Das Verhalten eines Proportionalzählrohrs bei der Detektion von γ -Quanten und dessen Einsatzmöglichkeit für die Elementbestimmung bei Materialanalysen sollten in dieser Arbeit untersucht werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Charakteristische Röntgenstrahlen

Röntgenstrahlen entstehen, wenn schwere Elemente mit Elektronenstrahlen hoher Energie bestrahlt werden. Das Spektrum der Röntgenstrahlen besteht aus dem kontinuierlichem Bremsstrahlungsspektrum, das fast unabhängig vom bestrahlten Material ist und nur von der Energie der eingestrahnten Elektronen abhängt, und den für das bestrahlte Material charakteristische Röntgenlinien.

In dieser Arbeit wird charakteristische Röntgenstrahlung untersucht, die durch eine radioaktive Quelle angeregt wird. Der Vorteil einer Anregung mit einer radioaktiven Quelle ist, dass das kontinuierliche Bremsstrahlungsspektrum nicht vorhanden ist. Der Nachweis der charakteristischen Röntgenstrahlung erfolgt mittels eines Proportionalzählrohrs.

Die charakteristischen Röntgenlinien entstehen durch Elektronenübergänge zwischen äußeren und inneren Bahnen. Wird aus einer Rumpfschale eines Atoms durch äußere Einwirkung (in diesem Fall durch γ -Strahlung) ein Elektron entfernt (siehe Abb. 2.1), dann wird die Lücke in der Rumpfschale innerhalb von 10^{-12} bis 10^{-14} s durch einen Elektronenübergang aus einer höher liegenden Elektronenschale aufgefüllt. Dabei wird ein Photon emittiert, dessen Energie sich aus der Differenz der Bindungsenergien des Rumpfelektrons und des nachrückenden Elektrons ergibt (Abb. 2.2). Die freiwerdende Energie kann als Röntgenquant der Wellenlänge $\lambda = \frac{hc}{W_{LIII} - W_K}$ angegeben werden. Das Photon ist elementspezifisch und wird als charakteristisches Röntgenquant bezeichnet.

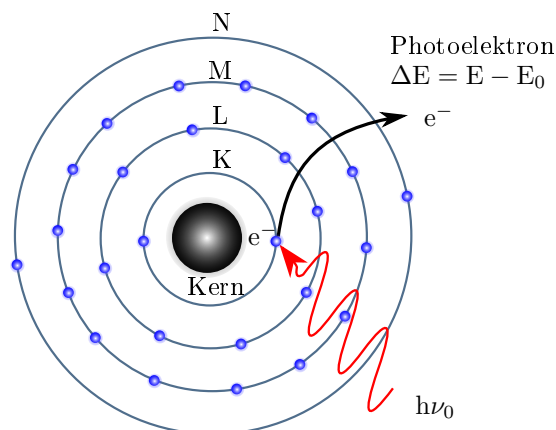


Abbildung 2.1: Durch ein γ -Quant wird ein Elektron von der K-Schale vom Kern gelöst.

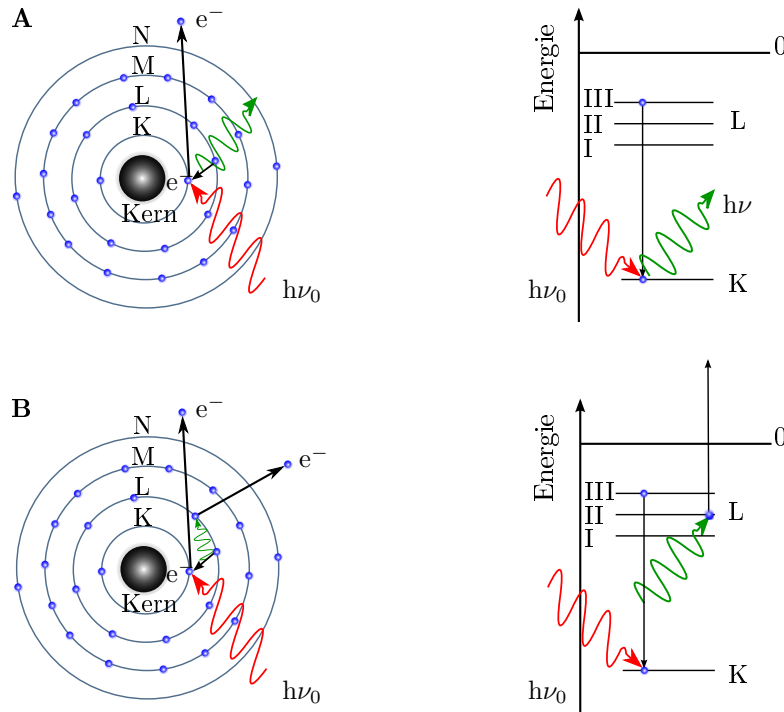


Abbildung 2.2: **A:** Ein Elektron aus der L_{III} -Schale besetzt die Lücke in der K-Schale. Alternativ kommt es auch zu dem Auger-Effekt **B:** Ein Elektron aus der L_{III} -Schale besetzt die Lücke in der K-Schale. Die freiwerdende Energie wird auf ein Elektron der L_{II} -Schale übertragen, das die Elektronenhülle mit dieser charakteristischen kinetischen Energie verlässt.

Die Röntgenlinien eines Elements lassen sich zu Serien zusammenfassen. So gehören alle Röntgenlinien die mit Elektronenübergängen in der K-Schale korreliert sind, zur K-Serie, entsprechend alle Röntgenlinien von Elektronenübergängen in der L-Schale, zur L-Serie, usw.

Röntgenlinien werden durch drei verschiedene Symbole gekennzeichnet. Das erste Symbol bezeichnet das Element, von dem das Quant emittiert wird (z. B. Pb), das zweite Symbol kennzeichnet die Linienserie (z. B. K, L oder M) und das dritte Symbol benennt die Linie innerhalb der Serie. Es besteht aus einem kleinen griechischen Buchstaben ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \eta, \zeta$), dem noch eine arabische Ziffer als Index angefügt ist (z.B. α_1 oder β_5). Die intensivste Röntgenlinie des Bleis z.B. wird mit PbK_{α_1} bezeichnet.

2.1.1 Röntgenniveaus

Soll nun ein Atom zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt werden, fügt man dem Atom soviel Energie zu, bis sich ein Elektron aus einer seiner Rumpfschalen lösen kann. Die Anregungsenergie entspricht also gerade der Bindungsenergie des losgelösten Elektrons. Trägt man alle Röntgen-Anregungsenergien eines Atoms in ein Diagramm ein, erhält man das Energieniveauschema für die Röntgenniveaus des Atoms. Das Röntgen-Energieniveauschema gibt also die Anregungszustände des Atoms für die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung wieder, was den Bindungsenergien seiner Elektronen entspricht.

Die Energien der Röntgenniveaus sind Funktionen der Quantenzahlen n , l und j . Sie lassen sich näherungsweise durch die Formel 2.1 beschreiben: [SJ96]

$$W_{(n,l,j)} \approx R \cdot h \cdot c \cdot \left[\frac{(Z - \sigma_1)^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 (Z - \sigma_2)^4}{n^4} \cdot \left[\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right] \right] \quad (2.1)$$

R ist die Rydbergkonstante und α die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante, σ_1 und σ_2 sind elementspezifische Abschirmkonstante.

Der erste Summand stellt den Hauptanteil der Energie dar. Er hängt nur von der Hauptquantenzahl n ab. Der zweite Summand gibt die Abhängigkeit von l und m_s und deren Kopplung zu j wieder. Er beschreibt die energetische Aufspaltung der Hauptschalen in Unterschalen, also z. B. die Aufspaltung der L -Schale in die Unterschalen L_I , L_{II} und L_{III} .

Ein Spektrum aufzunehmen bedeutet, die relative Häufigkeit in Abhängigkeit von der Energie zu messen. In dieser Arbeit wird γ -Strahlung aus dem radioaktiven Zerfall von ^{109}Cd (für die Energiekalibrierung werden auch die radioaktiven Zerfälle von ^{55}Fe , ^{93}Nb und ^{241}Am herangezogen) für die Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung genutzt. Ein γ -Spektrum enthält je nach dem gewählten radioaktivem Isotop eine oder mehrere Linie(n) bei Energien zwischen einigen keV und einigen 100 keV, die zur Anregung genutzt werden können. Bei hier verwendetem ^{109}Cd liegen die Energien bei maximal 88 keV (siehe Abb. 2.3).

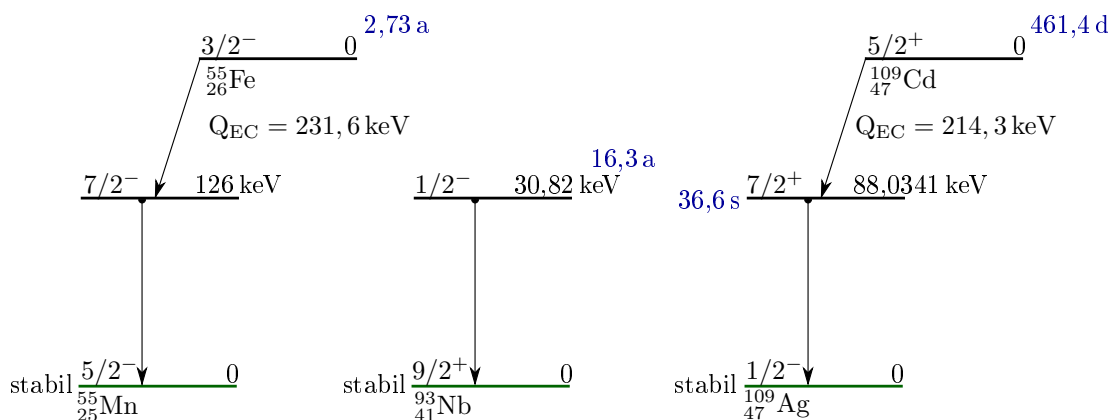


Abbildung 2.3: Zerfallsschemata der Isotope ^{55}Fe , ^{93}Nb und ^{109}Cd [NB11b]

2.1.2 Sekundäranregung

Für die Anregung eines Probenatoms zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung stehen im Prinzip zwei verschiedene Mechanismen zur Verfügung:

- Die Anregung der Probe mit geladenen Teilchen, im allgemeinen mit Elektronen, die sogenannte Primäranregung.
- Die Anregung der Probe mit Photonen, im allgemeinen mit Röntgenquanten, die sogenannte Sekundäranregung oder Fluoreszenzanregung (wie in dieser Arbeit).

Das Absorptionsverhalten des Probenmaterials für γ -Quanten wird beeinflusst durch die Lage der Absorptionskante der Elemente. Das Absorptionsspektrum (s. Abb. 2.4) zeigt somit eine von Absorptionssprüngen –den Absorptionskanten– geprägte Struktur. Jede Absorptionskante beschreibt das Absorptionsverhalten des Atoms in der Nähe eines Röntgenenergieniveaus. Quanten mit Energien kleiner als die Energie des Röntgenniveaus können nicht absorbiert werden. Quanten mit genau der Energie des Röntgenniveaus erfahren eine maximale Absorption und besitzen somit höchste Ionisierungswahrscheinlichkeit für das anzuregende Atom. Für Quanten größerer Energie nimmt die Absorptionswahrscheinlichkeit mit λ^3 ab. Das gesamte Röntgenabsorptionsspektrum setzt sich also additiv aus den Absorptionsspektren der einzelnen Energieniveaus zusammen. Somit erklärt sich das unterschiedliche Anregungsenergien unterschiedliche Elemente besser nachweisen können.

In der Abbildung 2.4 ist der Absorptionskoeffizient in der Umgebung einer isolierten Absorptionskante dargestellt.

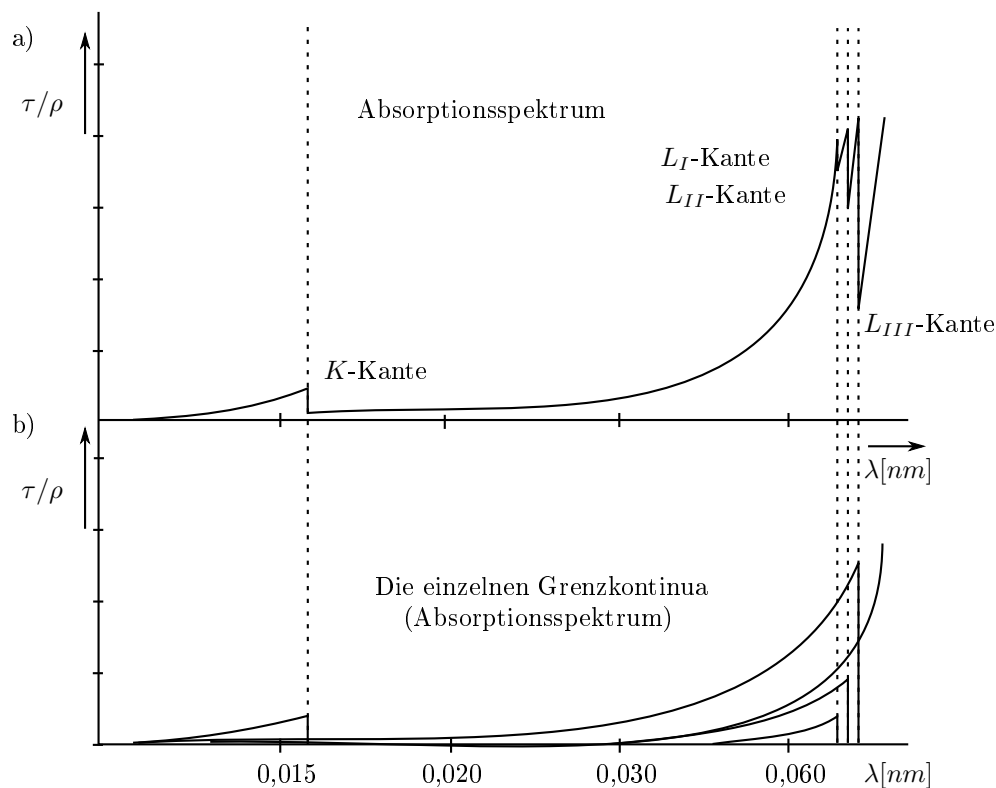


Abbildung 2.4: Wie sich ein Absorptionsspektrum aus mehreren Absorptionskoeffizienten zusammensetzt ist Schematisch dargestellt [PP05].

Optimale Anregungsbedingungen bei Sekundäranregung liegen vor, wenn die anregenden Quanten genau die Energie des anzuregenden Energieniveaus besitzen.

2.2 Ionisationswirkung von γ -Strahlung

γ -Quanten sind als hochfrequente elektromagnetische Strahlungsquanten ungeladen. Sie können nicht direkt, z.B. durch Coulombwechselwirkung, Atome anregen oder ionisieren, sondern müssen in vorangehenden Prozessen Teilchen erzeugen. Man unterscheidet drei fundamentale Wechselwirkungsprozesse von γ -Strahlung mit Materie:

- Photoeffekt,
- Comptoneffekt und
- Paarbildung.

2.2.1 Photoeffekt

Beim Photoeffekt wird die eingestrahlte Quantenenergie abzüglich der Bindungsenergie ganz auf ein Elektron aus der Atomhülle übertragen. Da das resultierende Elektron in jede Richtung davonfliegen kann, wäre ohne weiteren Partner bei diesem Prozess der Impulssatz verletzt. Dieser Partner ist der Kern, der den „Rückstoß“ aufnimmt. Er nimmt um so wahrscheinlicher an dem Prozess teil, je enger seine Bindung an das betroffene Elektron ist. Deshalb erfolgt der Photoeffekt hauptsächlich an den inneren Schalen (K -, L -Schale) von Atomen mit großer Kernladungszahl, da dort die Bindungsenergie groß ist. Das beim Auffüllen emittierte Quant hat eine kleinere Energie als das ursprüngliche und wird deshalb viel wahrscheinlicher Photo- oder Comptoneffekt ausführen. Das aus dem Folgeprozess resultierende Elektron tritt in einer Zeitspanne auf die im Vergleich zur Lebensdauer der zum Leuchten angeregten Atome klein ist, weshalb die Energieabgabe des ursprünglichen γ -Quants in einem Prozess zu erfolgen scheint.

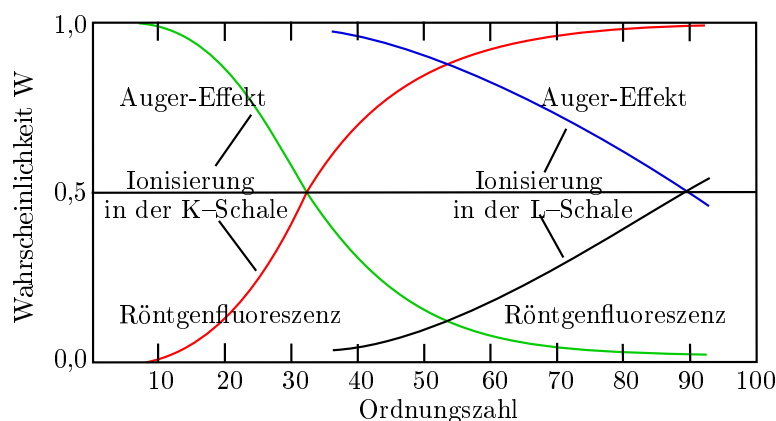


Abbildung 2.5: Wahrscheinlichkeit der Emission von Röntgenquanten (Fluoreszenzausbeute) und von Auger-Elektronen nach Ionisierung in der K - oder L -Schale. Bei schweren Elementen überwiegt die Röntgenfluoreszenz. nach [PP05]

Die Wahrscheinlichkeit W (für die Röntgenfluoreszenz nimmt mit der Kernladungszahl zu (siehe Abb 2.5 [HW00]). Die Fluoreszenzausbeute W für die K - und für die L -Strahlung

ist als Funktion der Ordnungszahl aufgetragen. Die Absorption hängt von den Massenabsorptionskoeffizienten der Probenatome ($\tau/\rho(\lambda)$) ab. Nicht jedes angeregte Probenatom gibt seine Anregungsenergie in Form von Röntgenquanten (Röntgenfluoreszenzstrahlung) wieder ab. Die Anregungsenergie kann auch für die Emission von Auger-Elektronen (Auger-Effekt) aufgebracht werden (siehe Abb 2.2 B). Aus $1 - W$ erhält man dann die Wahrscheinlichkeiten für den Auger-Effekt. Diese fällt mit zunehmender Quantenenergie.

2.2.2 Comptoneffekt

Man kann den Compton-Effekt wie einen elastischen Stoß zwischen einem Photon und einem anfangs ruhenden freien Elektron betrachten (siehe Abb. 2.6). Sowohl Energie- als auch Impulssatz müssen dabei erfüllt sein. Vor dem Stoß sind Impuls und kinetische Energie des Elektrons praktisch gleich null; bei den betrachteten Energien der Photonen bleibt das Elektron auch nach dem Stoß nichtrelativistisch. Bei der Streuung gibt das Photon Energie an das Elektron ab und hat folglich nach der Streuung eine größere Wellenlänge.

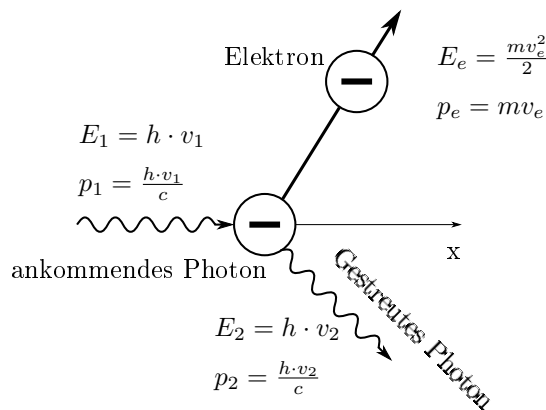


Abbildung 2.6: Schematische Erklärung des Compton-Effekts

Bei dem Comptoneffekt tritt zur spektral unverschobenen γ -Energie der Wellenlänge λ_1 , noch eine spektral verschobene Komponente der Wellenlänge λ_2 auf. Für die Wellenlängenverschiebung $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ besteht ein einfacher Zusammenhang mit dem Streuwinkel Θ . Unabhängig vom Streumaterial gilt:

$$\Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos\Theta) \quad (2.2)$$

mit der so genannten Compton-Wellenlänge

$$\lambda_c = \frac{h}{m_e c} = 2,43 \cdot 10^{-12} m \quad (2.3)$$

wobei m_e die Ruhemasse des Elektrons, h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Die Wellenlängenverschiebung $\Delta\lambda$ ist maximal bei $\Theta = 180^\circ$ und ist unabhängig von der primären Wellenlänge. Die Compton-Wellenlänge entspricht

gerade der Hälfte der maximalen Wellenlängenverschiebung. Vom Streumaterial hängt nur die Intensität der Compton-Streuung ab. Bei leichten Materialien ist sie besonders groß.

2.2.3 Paarbildung

Oberhalb der dafür mindestens aufzubringenden Ruheenergie von 1,02 MeV kann ein γ -Quant ein Elektron-Positron-Paar erzeugen. Beide können Atome anregen. Ein Positron als Antiteilchen des Elektrons zerstrahlt mit einem solchen zusammen nach kurzer Zeit. Die resultierende „Vernichtungsstrahlung“, zwei antiparallel ausgesandte Quanten, kann Photoeffekt und/oder Comptoneffekt bewirken. Es kann aber auch einer der Quanten die Detektormaterie verlassen. Dieses ergibt dann sogenannte „escape-peaks“.

In dieser Arbeit spielt die Paarbildung wegen der zu geringen Energie der Quanten keine Rolle. Zählrohre mit ihrer Gasfüllung haben nur eine sehr geringe Nachweiswahrscheinlichkeit für γ -Strahlung über 60 keV.

2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (auch Röntgenspektrometrie) [HHW95] ist eine zerstörungsfreie Analysemethode zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von festen, pulverförmigen, und flüssigen Proben auf ihre atomaren Zusammensetzungen hin. Mit ihr können alle Elemente des Periodensystems mit $Z > 5$ (Bor) nachgewiesen werden. Sie erfasst Konzentrationen bis in den ppm Bereich und Absolutmengen bis 10^{-9} g. Die Probe bedarf im Prinzip keiner speziellen Aufbereitung. Sie kann in einem einzigen Analysegang auf mehrere Elemente untersucht werden (Multi-Element-Analyse). Die Messung kann sowohl sequentiell als auch simultan erfolgen, was Zeit spart.

2.3.1 Winkeldispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA)

Winkeldispersive Röntgenspektrometer sind Spektrometer, die mit Einkanal-Detektoren bestückt sind. Einkanal-detektoren können die Quanten nur zählen, nicht aber nach ihren Energien unterscheiden. Eine Aussage über die Energie erhält man mit Hilfe eines dispersiven Elements, eines Beugungsgitters, das ein polychromatisches Strahlenbündel in Teilstrahlenbündel zerlegt, deren Achsenrichtungen wellenlängenabhängig sind.

2.3.2 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA)

Energiedispersive Röntgenspektrometer sind mit energiedispersiven Detektoren ausgestattet, die in der Lage sind, Quanten nicht nur zu zählen, sondern gleichzeitig auch nach ihren Energien zu unterscheiden (Simultan-Messung). Dadurch entfallen im Spektrometer der Kollimator und der Analysatorkristall. Es wird jedoch zusätzlich ein Vielkanalanalysator benötigt. Der Detektor befindet sich ortsfest unmittelbar vor der Probe. Es werden normalerweise sogenannte Lithium-gedriftete Silizium-Detektoren (Si(Li)-Detektoren) verwen-

det. Das sind Halbleiter-Detektoren mit einer p-i-n-Struktur. In dieser Arbeit wird jedoch ein Proportionalzählrohr verwendet.

Anregungsquellen

Ein energiedispersives Röntgenspektrometer benötigt weder einen Kollimator, noch einen Monochromator. Dadurch entfallen die durch diese Bauteile bedingten Intensitätsverluste an charakteristischen Röntgenstrahlung. Die um etwa einen Faktor 10^3 größere Quantenausbeute des energiedispersiven Röntgenspektrometers kann jedoch im allgemeinen nicht zur Erhöhung der Impulsrate am Detektor genutzt werden, da die Zeitauflösung energiedispersiver Detektoren um etwa den Faktor 10^{-3} geringer als die nicht-dispersiver Detektoren ist. Man kann jedoch den Vorteil der höheren Quantenausbeute dazu nutzen, die Eingangsleistungen von Röntgenröhren zu senken. Es reichen Leistungen in der Größenordnung von Watt (statt von Kilowatt) aus, um an die optimale Leistungsgrenzen energiedispersiver Detektoren zu gelangen. Die für eine ausreichende statistische Sicherheit erforderlichen Impulszahlen erhält man durch Variation der Messzeiten. Diese sind, wegen der gleichzeitigen Erfassung aller Quanten um Größenordnungen geringer (Sekunden statt zehn Minuten und länger) als bei sequentiellen Messungen mit einem winkeldispersiven Spektrometer.

Aus den angeführten Gründen eignen sich auch radioaktive Isotope als Anregungsquellen für energiedispersive Röntgenspektrometer. Sie erzeugen ein weitgehend untergrundfreies Röntgenspektrum (ohne Bremskontinuum). Da sie unabhängig von einem elektrischen Stromnetz sind, können mit ihnen portable Geräte für den Einsatz vor Ort betrieben werden.

Von Nachteil ist, dass man mit ihnen bei der Wahl optimaler Anregungsbedingungen nicht sehr flexibel ist. Häufig zur Anregung von Röntgenspektren verwendete radioaktive Isotope sind das ^{109}Cd mit Anregungsenergien zwischen 22 keV und 25 keV, das ^{241}Am mit einer Anregungsenergie von 13,9 keV und 59,5 keV und das ^{55}Fe mit einer Anregungsenergie von 5,9 keV.

Vor- und Nachteile der ED-RFA

Energiedispersive Röntgenspektrometer eignen sich genauso wie winkeldispersive Röntgenspektrometer für qualitative und quantitative Analysen fester, pulverförmiger und flüssiger Proben. Beide Spektrometertypen haben ihre spezifischen Vorzüge und Nachteile, so dass sie sich in idealer Weise ergänzen.

Als Vorzüge der energiedispersiven Röntgenspektrometrie mit ^{109}Cd wären zu nennen:

- Die Simultanerfassung aller Elemente mit $16 < Z < 92$.
- Die sehr kurzen Messzeiten für die Aufnahme eines Spektrums. Sie liegen im allgemeinen in der Größenordnung von Minuten.
- Das Spektrometer besitzt keine beweglichen Teile.
- Es lassen sich netzunabhängige, tragbare Geräte herstellen.

Von Nachteil ist:

- Das geringe Energieauflösungsvermögen der Detektoren, welches das Auftreten von spektralen Interferenzen begünstigt.
- Bei Anregung mit γ -Strahlern muss mit einem Intensitätsabfall als Folge der Halbwertszeiten (436 Tage) von ^{109}Cd berechnet werden.

2.4 Gasgefüllte Ionisationsdetektoren

In diesem Abschnitt wird der Nachweis von γ -Strahlung mittels eines Zählrohrs erläutert. Die ionisierende Strahlung dringt über ein Eintrittsfenster –meist Beryllium (Be) oder Aluminium (Al)– in das Gasvolumen eines Detektors ein und erzeugt dort über Wechselwirkungen mit dem Gas und der Wand Elektronen und positiv geladene Ionen. Diese können mit Hilfe einer angelegten Gleichspannung getrennt und als Spannungspulse gemessen werden können.

Das einfachste Beispiel eines gasgefüllten Detektors liefert ein unter Spannung stehender Plattenkondensator mit einem Gas als Dielektrikum (siehe Abb. 2.7) [Brö85].

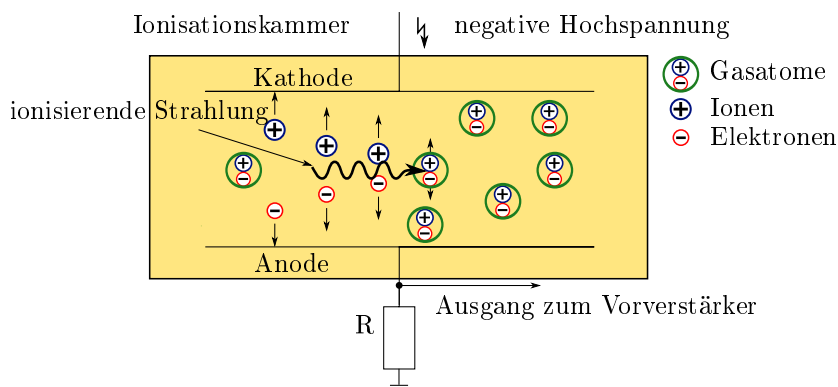


Abbildung 2.7: Vereinfachte Darstellung der Funktionsweise eines gasgefüllten Detektors. Die Erzeugung von positiven und negativen Ladungen durch ionisierende Strahlung ist in der Bildmitte skizziert. Diese werden zu den auf unterschiedlichem Potential liegenden Elektroden beschleunigt und elektronisch registriert.

Die Art der Reaktion eines gasgefüllten Detektors auf eine in seinem Inneren durch die Ionisation erzeugten Ladungsträgerpaare ist von der angelegten Spannung, der Gaszusammensetzung, dem Gasdruck und dem Detektoraufbau abhängig. Die erzeugten Ladungsträgerpaare unterliegen Rekombinationsprozessen und so erreichen bei kleinen Detektorspannungen (Abb. 2.8, Bereich 1) nur wenige von ihnen die entsprechenden Elektroden, was zu einem kleinen aber mit steigender Spannung anwachsenden Strom führt.

Ionisationskammer: Mit einer anwachsenden Detektorspannung und damit verbunden mit einer ansteigenden kinetischen Energien der Ladungsträger werden die Rekombinationsprozesse zunehmend unwahrscheinlicher. Im Bereich 2 der Abbildung 2.8 erreichen nun nahezu alle erzeugten Ladungen die Detektorelektroden. Die Anzahl der nachgewiesenen Ladungen entspricht in diesem Spannungsbereich der Anzahl der erzeugten. Dies ist der

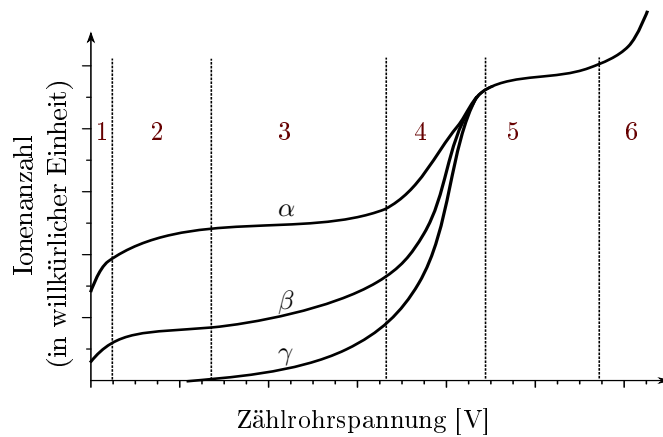


Abbildung 2.8: Das Ionisationsspektrum für verschiedene Spannungsbereiche: 1) Bereich mit überwiegender Rekombination, 2) Auslösebereich, 3) Proportionalbereich, 4) überproportionaler Bereich, 5) Geiger-Müller Bereich 6) kontinuierlicher Entladungsberich. Die drei Kurven stehen jeweils exemplarisch für eine einfallende Menge und Energie an α - bzw. β - und γ -Teilchen. Nach [Leo94]

Bereich in dem Ionisationskammern betrieben werden. Es ist offensichtlich, dass stärker ionisierende Strahlung ein größeres Messsignal erzeugt, was in Abbildung 2.8 durch den unterschiedlichen Verlauf der Kurven für α -, β - und γ -Teilchen dargestellt ist.

Proportionalzählrohr: Wird die Spannung am Detektor weiter erhöht (Abb. 2.8, Bereich 3), so sind die beschleunigten Primärladungen in der Lage, weitere Gasatome lawinenartig zu ionisieren, die dann wiederum das Messsignal intrinsisch verstärken. Die sogenannte Gasverstärkung kann nun die ursprünglich durch die Ionisation erzeugte Ladungsmenge um das bis zu 100-fache vergrößern.

Geiger-Müller-Zählrohr: Eine weitere Erhöhung der Spannung führt zu einer stärkeren Beschleunigung der Primär- sowie Sekundärladungen, so dass diese deutlich mehr Ionisationen verursachen als dies bei geringeren Spannungen der Fall ist. Das sogenannte Geiger-Müller-Plateau (s. Abb. 2.8, Bereich 5) ist dann erreicht, wenn durch lawinenartige Ionisationsketten alle vorhandenen Gasatome ionisiert worden sind, bzw. keine Proportionalität mehr zwischen Signalladung und absorbiertes Strahlungsenergie besteht.

Mit Geiger-Müller-Zählrohren ist man in der Lage einzelne Quanten und Teilchen zu registrieren. Das heißt sie besitzen eine sehr große Empfindlichkeit. Die erzeugten Pulse lassen jedoch keine Rückschlüsse auf die Energie bzw. die ionisierende Wirkung der Strahlung zu, da die Impulshöhe unabhängig ist von der im Zählrohr deponierten Energie.

Verhalten bei zu hohen Spannungen: Wird die Spannung über den Bereich 5 (s. Abb. 2.8) hinaus erhöht, so findet keine Löschung der Entladung im Zählrohr mehr statt. Ein Quant reicht aus, um eine dauerhafte Entladung im Zählrohr auszulösen. Dabei bricht

die Hochspannung am Zählrohr vollständig zusammen. Die Lebensdauer des Zählrohrs wird dadurch sehr stark verkürzt. In diesem Bereich sollte man einen gasgefüllten Detektor auf keinen Fall betreiben. Da man ihn sonst zerstört.

2.4.1 Lawinenbildung ab dem Proportionalbereich

Die einfachste Konstruktion eines Proportionalzählrohrs ist die eines Zylinders mit einem axial verlaufenden dünnen Draht, der Zylinder dient als Kathode während der Draht die Anode repräsentiert. Der Proportionalitätsbereich eines Zählrohrs ist dadurch gekennzeichnet, dass der Gasverstärkungsfaktor A konstant ist und damit das gemessene Signal proportional zur erzeugten Ionisation ist. Gasverstärkungsfaktoren bis 10^6 sind im Proportionalbetrieb möglich. Die Zahl der Elektronen-Ionen-Paare, die ein Elektron pro Längeneinheit beim Lawinenaufbau erzeugt, heißt erster Townsend-Koeffizient α . Falls σ_{ion} der Stoßionisationsdurchschnitt ist, so wird

$$\alpha = \sigma_{ion} \frac{N_A}{V_{Mol}},$$

wenn N_A die Avogadrozahl und V_{mol} das Molvolumen für ideale Gase ist. Geht man von N_0 primär erzeugten Elektronen aus, so gilt für die Anzahl der Teilchen $N(x)$ am Ort x

$$\begin{aligned} dN(x) &= \alpha N(x) dx \\ N(x) &= N_0 e^{\alpha x}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

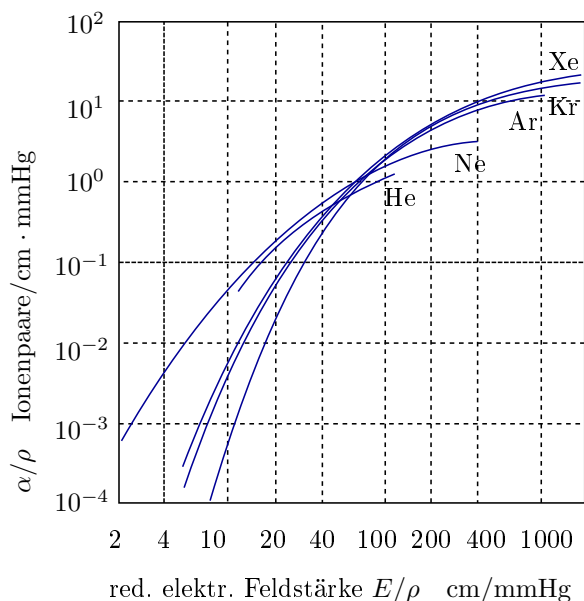


Abbildung 2.9: Der 1. Townsend-Koeffizient in Abhängigkeit von der reduzierten elektrischen Feldstärke, für einige Edelgase.

Der erste Townsend-Koeffizient α hängt aber von der Feldstärke \vec{E} und damit vom Ort x

im Zählrohr ab. Also gilt allgemeiner:

$$N(x) = N_0 \cdot e^{\int \alpha(x) dx},$$

wobei der Gasverstärkungsfaktor gegeben ist durch

$$A = \exp \left\{ \int_{r_k}^{r_i} \alpha(x) dx \right\}.$$

Die untere Integrationsgrenze ist gegeben durch den Abstand r_k vom Zentrum des Zählrohrs, wo das elektrische Feld die kritische Größe E_k übersteigt. Von da ab beginnt die Ladungsträgervervielfachung. Die obere Integrationsgrenze ist der Anodenradius r_i . Der Stoßionisationswirkungsquerschnitt σ_{ion} , bzw. die freie Weglänge $\lambda = 1/\alpha$ bestimmt den ersten Townsend-Koeffizienten. Der ersten Townsend-Koeffizient für Edelgase ist in Abb. 2.9 dargestellt.

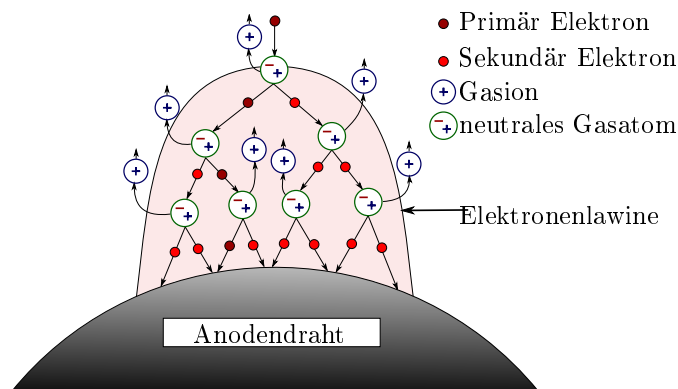


Abbildung 2.10: Prinzip der Entstehung einer Lawine von Sekundärelektronen in der Umgebung des Anodendrahtes

Der Prozess der Lawinenbildung spielt sich in unmittelbarer Nähe des Anodendrahtes ab (Abb. 2.10). Die freien Weglängen der Elektronen sind von der Größenordnung einiger μm , so dass der gesamte Lawinenaufbau gemäß Gl. 2.4 nur etwa $20 \mu\text{m}$ in Anspruch nimmt. Damit ist also der effektive Entstehungsort der Ladung (Startort des Lawinenprozesses)

$$r_0 = r_i + k \cdot \lambda. \quad (2.5)$$

wobei k die Zahl der freien Weglängen, die für den Lawinenaufbau erforderlich sind, beschreibt.

2.4.2 Löschung

Die Lawinenentladung wird durch zwei Lösprozesse gestoppt. Durch den großen Stromfluss im äußeren Stromkreis kommt es zu einem kurzzeitigen Spannungsabfall unterhalb der Einsatzspannung des Zählrohrs. Ein so arbeitendes Zählrohr wird nicht-selbstlöschendes Zählrohr genannt. Ein großer Anodenwiderstand begünstigt die Löschung. Die Eigenlöschung ist in der Praxis nicht ausreichend, da schnelle positive Ionen auf der Kathodenseite Elektronen ausschlagen können, welche wiederum zur Anode beschleunigt

werden und ihrerseits neue Gasionisationen auslösen. Um diesen Effekt zu verhindern, verwendet man als Gasbeimengungen sogenannte Quencher-Gase oder Löschgase (hier CO_2 , siehe Technische Daten, Seite 23), welche Elektronen an langsame Ionen abgibt. Die dadurch neu entstandenen Ionen werden an der Kathode neutralisiert, ohne weitere Elektronen herauszuschlagen. Zudem absorbiert das Löschgase die durch Abregung des Zählgases erzeugten Photonen. Diese Prozesse werden als Selbstlöschung bezeichnet.

2.4.3 Nachweisempfindlichkeit und Energiekompensation von γ -Quanten in Zählrohren bei niedrigen Energien

Schon eine einzige Wechselwirkung eines Photons in dem Zählrohr reicht aus, um in einem Zählrohr einen Zählpuls auszulösen. Dabei ist die Pulshöhe unabhängig von der Photonenenergie bzw. der absorbierten Energie. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit mit der ein Quant oder Teilchen eine Wechselwirkung verursacht, stark von der Energie und der Art der Strahlung abhängig.

Die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit für Photonen ist wesentlich geringer als für α - und β -Strahlung, sie liegt nur bei einigen Prozenten. Im allgemeinen nimmt die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit mit steigender Energie ab. Bei zu geringer Energie (< 2 keV) können die γ -Quanten auf Grund der Absorption im Detektorgehäuse ebenfalls nicht detektiert werden, aus diesem Grund nimmt die Empfindlichkeit zu niedrigen Energien ebenfalls ab.

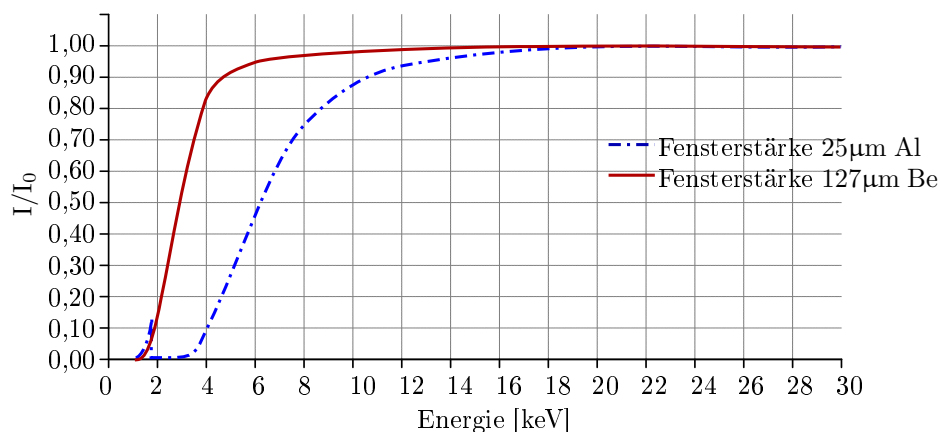


Abbildung 2.11: Darstellung von simulierten Kurven zum Transmissionsverhalten zweier ausgewählter Eintrittsfenster (Beryllium und Aluminium). Die Transmission bzw. Absorption ist in Abhängigkeit von der Energie der eintreffenden Röntgenstrahlung bei einem parallelem Einfall dargestellt. [Vac]

Die Empfindlichkeit einer Ionisationskammer, also die Wahrscheinlichkeit, ein ionisierendes Teilchen nachzuweisen, verbessert sich durch eine Vergrößerung der Gasdichte. Dies wird durch Erhöhung des Gasdrucks realisiert (s. Technische Daten, Proportionalzählrohr ??). Dieses Prinzip kommt in dieser Arbeit zur Anwendung. Für die Detektion von γ -Strahlung mit einer Energie von 22–25 keV fiel die Wahl auf Krypton. Krypton hat für diesen Bereich die höchste Nachweiswahrscheinlichkeit (s. Abb. 2.12).

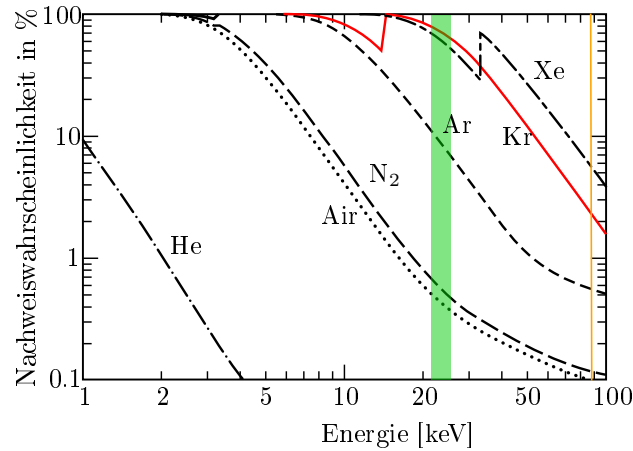


Abbildung 2.12: Der grüne Bereich ist der Bereich 22–25 keV in dem ^{109}Cd seinen Hauptteil an Röntgenstrahlung emittiert. Die gelbe Linie ist die 88 keV Linie von ^{109}Cd . Krypton hat für den 22–25 keV Bereich die höchste Ansprechwahrscheinlichkeit.

Die Empfindlichkeit einer Ionisationskammer ist beeinflusst durch das Material und die Wandstärke des Eintrittsfensters, sowie durch die Gaszusammensetzung bzw. den Gasdruck. Der Zusammenhang dieser Faktoren ist in der Abbildung 2.11 exemplarisch für die Bestrahlung mit γ -Strahlen dargestellt.

2.4.4 Nachweis von Ereignissen

Voraussetzung für eine gute spektroskopische Messung sind zum einen die Stabilität der Hochspannung, da diese die Impulshöhe beeinflusst und zum anderen die Energieauflösung des Zählrohres welche durch die Halbwertsbreite der Spektrallinie gegeben ist (siehe Abb. 2.13 [Vac]).

Um ein Spektrum wie in Abbildung 2.13 aufnehmen zu können müssen die Zählrohpulse linear verstärkt werden und in einem Vielkanalanalysator entsprechend ihrer Höhe den zur Verfügung stehenden Kanälen zugeordnet werden. Die Kanalzahl ist ein Maß für die Energie der absorbierten Röntgenquanten. Mit Hilfe einer entsprechenden Kalibrierung lässt sich der Zusammenhang zwischen Kanalzahl und Energie finden.

2.4.5 Schaltung eines Zählrohres

In den meisten Anwendungsfällen wird der Strom in ein Spannungssignal umgewandelt, verstärkt und dann abgegriffen. Die Messung der kleinen Ströme erfordert im allgemeinen eine empfindliche Verstärkungstechnik und kommt hier nicht zur Anwendung.

Prinzipiell kann man also das Spannungssignal an der Anode sowie an der Kathode abgreifen. Grundsätzlich sollte der Anschluss direkt, und ohne unnötige Kabelstrecke an die Anode gesetzt werden, da sonst parasitäre Kapazitäten des Anschlusses in Verbindung mit dem großen Anodenwiderstand zu einer großen Zeitkonstante führt und einen

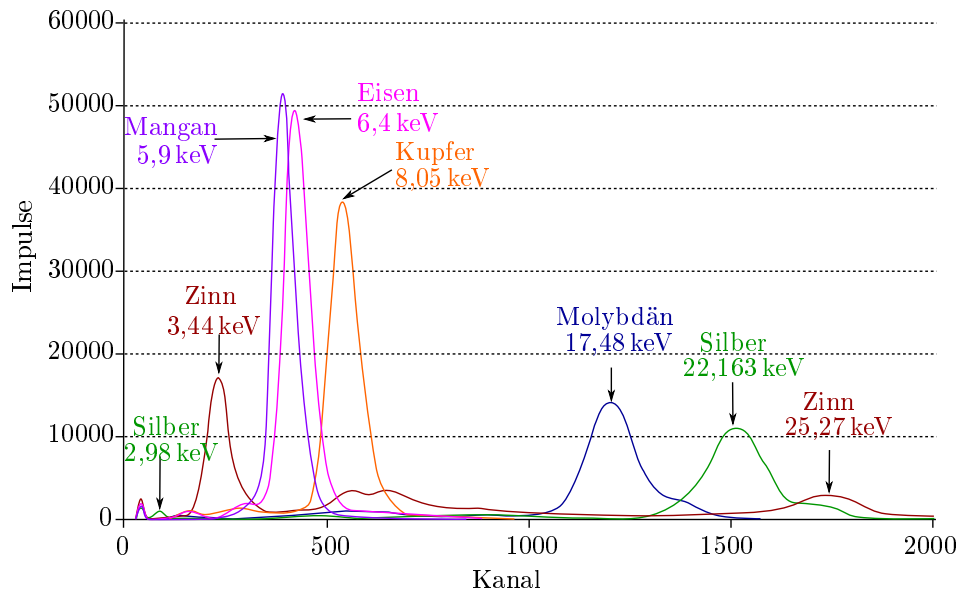


Abbildung 2.13: Darstellung von gemessener Fluoreszenzstrahlung. Die Abbildung zeigt die Anzahl der Pulse in Abhängigkeit von ihrer Pulshöhe, was der Kanallage entspricht und bei entsprechender Kalibrierung Energiewerten zugeordnet werden kann. [Vac]

empfindlichen Einfluss auf die Zählrohrcharakteristik ausübt. Negative Effekte sind zum Beispiel eine Vergrößerung der Totzeit des Zählrohres [Leo94].

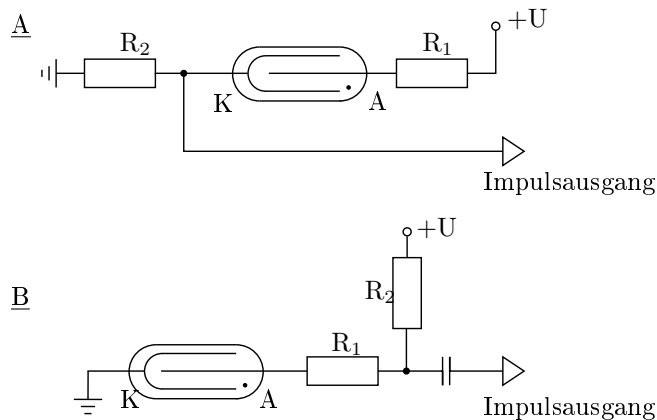


Abbildung 2.14: Beispielhafte Schaltbilder der möglichen Signalabgriffe. In der Abbildung steht *A* für Anode, *K* für Kathode, R_1 bezeichnet den Anodenwiderstand und R_2 den Arbeitswiderstand. **A**: Das Signal wird auf der Kathodenseite abgegriffen. **B**: Abgriff der Spannungssignale auf der Anodenseite. Die Kathode liegt auf Masse. Das Signal wird hier kapazitiv an einem Spannungsteiler ausgekoppelt.

In Abbildung 2.14A ist der Pulsabgriff auf der Kathodenseite dargestellt. Das Verhältnis von Arbeitswiderstand zu Anodenwiderstand sollte typischerweise 1:45 sein, wobei der Anodenwiderstand für jeden Geiger-Müller-Zählrohrtyp von Werk aus vorgegeben ist. Im Falle einer Entladung fällt die Spannung an der Anode über dem Anodenwiderstand ab. Dabei wird die Zählrohrspannung, unter die Einsatzspannung herabgesetzt. Auf der Kathodenseite steigt das Potenzial kurzzeitig von 0 V auf einen Wert entsprechend des Widerstandsverhältnisses. Dieser Spannungsimpuls wird am Impulsausgang verstärkt und

weiterverarbeitet.

Die Verwendung des Arbeitswiderstandes im Anodenkreis (dargestellt in Abbildung 2.14 B) bewirkt im Gegensatz zum Signalabgriff auf der Kathodenseite ein abfallendes Spannungssignal. Auch hier ist das Verhältnis $R_2 : R_1$ typischerweise 1:45. In dieser Schaltung wird ein hochspannungsresistenter Kondensator zur kapazitiven Auskopplung des Signals benötigt. Der messbare Spannungspuls ist in der gleichen Größenordnung, wie beim Abgriff auf der Kathodenseite. Die Impulshöhe lässt sich in etwa mit Hilfe der Spannungsteilerregel bestimmen. Der Nachteil dieser Schaltung ist die Notwendigkeit eines hochspannungsresistenten Kondensators, da sonst der Verstärkereingang andernfalls ständig auf maximalem Potential liegt. Der Kondensator führt zu einer etwas abgerundeten Impulsform. Ein Abgriff auf der Anodenseite ist nötig, wenn der Aufbau eine Erdung der Kathode vorsieht (wie in dieser Arbeit).

Schutzring: Die Messsignale, welche eine Ionisationskammer liefert, ergeben einen Strom in der Größenordnung von einigen Piko- bis Nanoampère. Da die Materialien, welche zur elektrischen Isolation zwischen der Anode und der Kathode zum Einsatz kommen, keinen hinreichend großen Widerstand besitzen um zu verhindern das störende Kriechströme entstehen, wird oft ein sogenannter Schutzring in den Aufbau einer Ionisationskammer integriert (siehe Abb. 2.15). Der Schutzring hat die Aufgabe vorhandene Kriechströme, die über den Isolator fließen an das Erdpotential abzuleiten.

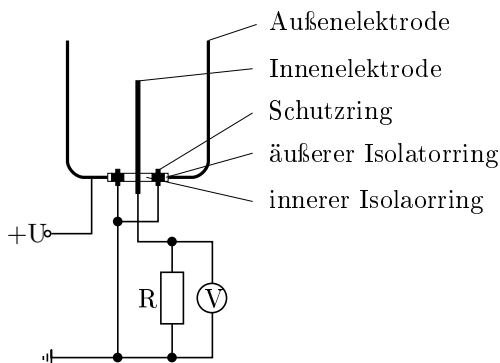


Abbildung 2.15: Schematische Abbildung einer Ionisationskammer im Querschnitt mit Schutzring und Abgriff des Ionisationsstroms über den Spannungsabfall an einem Widerstand R (typische Werte für R liegen zwischen $10^9 \Omega$ und $10^{12} \Omega$).

Bei sehr hohen Strahlungsintensitäten geht die Linearität zwischen der einfallenden Strahlungsintensität und dem Ionisationskammerstrom verloren. Der Grund dafür sind die aus den Ionisationsprozessen hervorgehenden positiv geladenen Ionen, welche durch Ihre große Masse eine geringe Beweglichkeit besitzen, im Gegensatz zu den Elektronen, und somit länger in der Kammer verweilen und eine Raumladung erzeugen. Die große Anzahl dieser positiven Ionen schirmt das Feld der Ionisationskammerelektroden ab und verringert damit die effektive Spannung zwischen Anode und Kathode.

2.4.6 Zeitliches Auflösungsvermögen des Proportionalzählrohrs

Die Trägheit des elektronischen Gesamtsystems und die endliche Zeit, die nötig ist, um die erzeugten Ladungen, speziell die der schweren positiven Ionen, zu der Kathode zu transportieren, führen zu einer oberen Grenze der detektierbaren Dosisleistung.

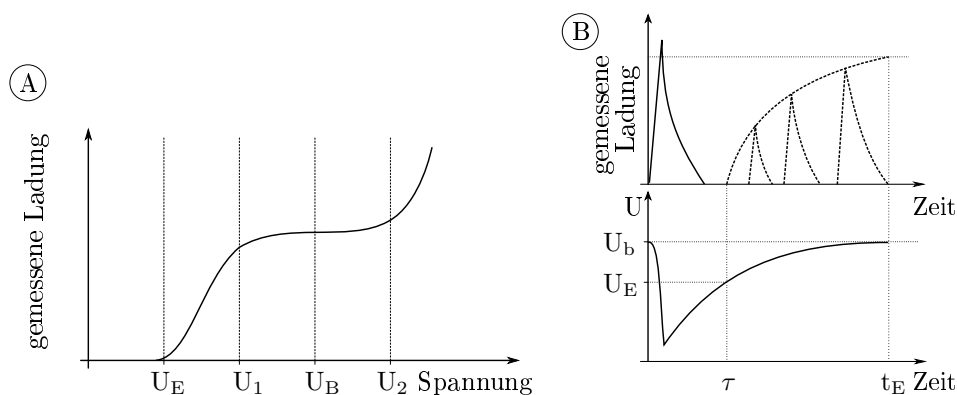


Abbildung 2.16: A: Schematische Darstellung des Plateaubereichs mit U_E = Einsatzspannung; U_B = Betriebsspannung; $U_2 - U_1$ = Plateaulänge. B: In der oberen Abb. sind die Höhen der nach einem Initialladungspuls möglichen Ladungspulse angedeutet. In der unteren Abb. sieht man, wie sich die Spannung am Zählrohr während und nach einem Initial-Ladungsimpuls verhält. Dabei ist τ die Totzeit und t_E die Erholungszeit.

Der Zeitraum, in dem das Zählrohr mit dem „Absaugen“ der Ladungsträger beschäftigt ist, wird als Totzeit (oder Deadtime) bezeichnet. In diesem Zeitraum kann kein weiterer Puls erzeugt werden, da die Einsatzspannung unterschritten wird (siehe Abb. 2.16). Sobald die Zählrohrspannung wieder über die Einsatzspannung steigt, kann ein erneuter Ladungspuls erzeugt werden. Die Pulshöhe des zweiten Pulses wächst mit der Größe des zeitlichen Intervalls zwischen beiden Pulsen, solange die Spannung weiter ansteigt. Die Zeit zwischen einem Puls mit maximaler Pulshöhe und einem darauf folgenden mit gleicher Höhe wird als Erholungszeit bezeichnet [Leo94].

Die für jedes Zählrohr spezifische Totzeit beschränkt also die maximale Impulsrate. Die Anschlusswiderstände und alle vorhandenen Kapazitäten sind für den Wert der Totzeit mitentscheidend. Der Zusammenhang zwischen wahrer Pulsrate N , gemessener Pulsrate n und Totzeit τ lässt sich unter der Voraussetzung $n\tau \ll 1$ wie folgt darstellen:

$$N = \frac{n}{1 - n \cdot \tau} \quad (2.6)$$

Die Impulsraten überlagern die Spannungssignale, da nicht genügend Zeit zur Relaxation der Spannung vorhanden ist. Eine vernünftige Zählung der Pulse ist dann nur noch mit einer entsprechenden Differentiationselektronik möglich. Ein weiterer Effekt der bei hohen Pulsraten auftritt ist die Verkürzung der Totzeit. Der Grund dafür sind viele kleine Pulse, die während der Erholungszeit auftreten und dafür sorgen, dass die Spannung nicht soweit abgesenkt wird wie es bei einem vollen Puls vorkäme [Leo94].

3 Versuchsaufbau und Geräte

3.1 Versuchsaufbau

3.1.1 Versuchsaufbau für die Untersuchung des Messverhaltens dieses speziellen Proportionalzählrohrs

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die charakteristischen Eigenschaften von dem verwendeten Proportionalzählrohr untersucht. Aus dem Messverhalten des Zählrohres und seinen baulichen Vorgaben soll anschließend ein geeigneter Messaufbau für die ED-RFA ermittelt werden um brauchbare Messungen zu erhalten.

Der Aufbau sieht vor, dass die benutzten radioaktive Isotope, die als Quelle dienen, direkt vor dem Fenster des Proportionalzählrohrs positioniert werden. Da die Spektren dieser Isotope bekannt sind kann man auf diese Weise die Eigenschaften, wie z. B. das Abstandsgesetz oder das Verhalten bei unterschiedlichen Anregungsenergien der radioaktiven Quellen, des Proportionalzählrohrs bestimmen. Für das Experiment werden neben dem Proportionalzählrohr, ein Vorverstärker, ein Linearverstärker, eine Hochspannungsversorgung und ein Vielkanalanalysator (MCA) benötigt. Die Daten werden mit einem Computer aufgenommen. Der Versuchsaufbau ist ähnlich wie in Abbildung 3.1, jedoch strahlt die radioaktive Quelle direkt in das Proportionalzählrohr.

3.1.2 Messaufbau für die ED-RFA

Der Versuchsaufbau für die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse ergibt sich aus den Messergebnissen des vorhergehenden Kapitels. Aus den Messungen geht hervor, dass die Quelle mittig vor dem Detektor platziert werden muss. Zwischen Detektor und Röntgenquelle ist eine Bleiabschirmung positioniert, die verhindert, dass primäre Röntgenstrahlung von der Quelle zum Detektor gelangt. Die Quelle mit Abschirmung sollte so dicht wie möglich vor dem Detektor platziert werden. Die Probe selbst darf nicht zu dicht vor dem Detektor aufgebaut sein, da sonst die charakteristische γ -Strahlung des zu untersuchenden Materials nicht in das Proportionalzählrohr eindringen kann. Sondern von der Bleiabschirmung absorbiert wird. Ansonsten wurde der Versuchsaufbau von der Proportionalzählrohruntersuchung unverändert übernommen.

Der in Abbildung 3.1 beschriebene Versuchsaufbau für die Aufnahme von Energiespektren ließ sich leider nicht komplett realisieren, da die zur Verfügung stehende Quelle für diese Bauart der Bleiabschirmung zu groß ist. Hierfür musste eine größere Bleiabschirmung,

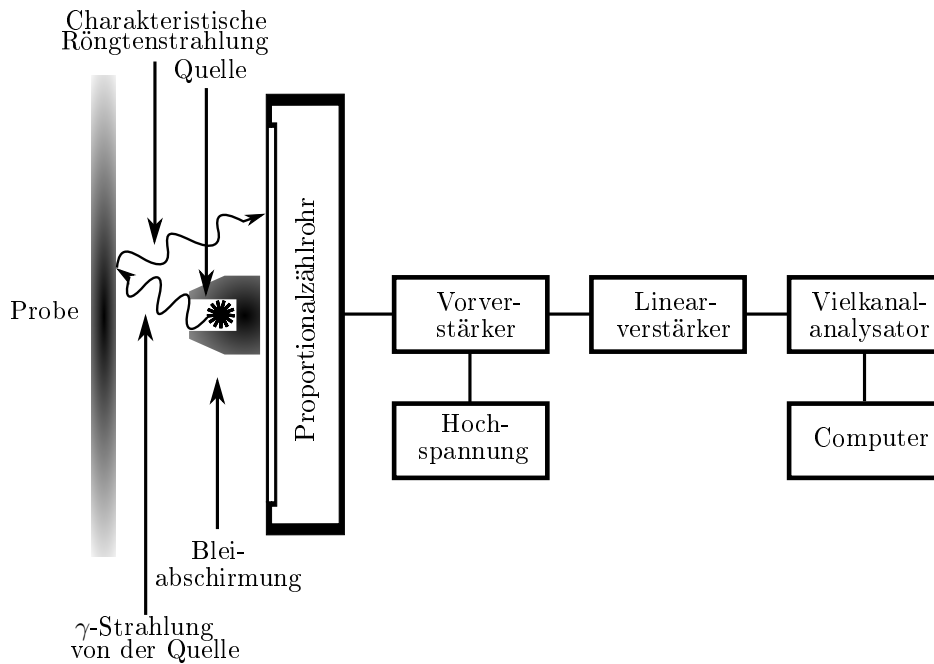


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Experimentaufbaus [Ortd] für den Betrieb eines Proportionalzählrohrs als Detektor für die ED-RFA. Das Zählrohr wird über den Vorverstärker mit Hochspannung versorgt. Im Vorverstärker wird die in einem Zählereignis erzeugte Ladungsmenge in ein dazu proportionales Spannungssignal umgewandelt. Der Linearverstärker dient zur weiteren Verstärkung und Umformung des Eingangssignals in einem logischen NIM-Signal. Ein Vielkanalanalysator ordnet schließlich die Signale, die so mit einem Rechner aufgenommen werden können.

die die halbe Detektorfläche überdeckt verwendet werden. In so einem Fall muss damit gerechnet werden, dass nur die Hälfte der möglichen Zählrate zur Verfügung steht. Um dies auszugleichen muss die Röntgenquelle eine hohe Aktivität besitzen.

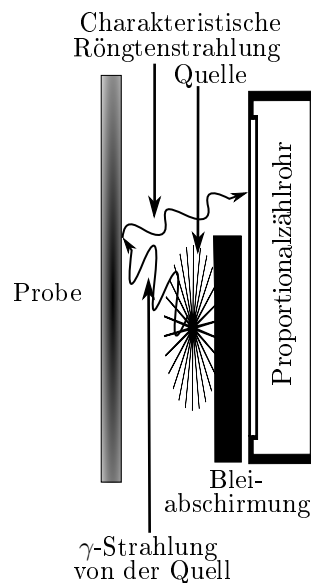


Abbildung 3.2: Der ideale Aufbau in Abbildung 3.1 konnte wegen der Größe der zur Verfügung stehenden ^{109}Cd -Quelle nicht realisiert werden. Eine größere Bleiabschirmung, die etwa die Hälfte der Fläche des Proportionalzählrohrs bedeckte wurde eingesetzt.

3.2 Verwendete Geräte

3.2.1 Proportionalzählrohr

Das Proportionalzählrohr der Firma LND,INC.¹ wurde mit folgenden Spezifikationen bestellt:

- Das Fenster besteht aus einer 0,08 mm dicken Aluminiumfolie mit einer Dichte von $20,52 \text{ mg/cm}^3$. Das Aluminiumfenster ist kostengünstiger und sehr robust, hat aber durch seine Dichte den Nachteil, dass γ -Quanten niedriger Energie nicht detektiert werden können.
- Krypton wird als Füllgas mit einem Druck von 800 Torr verwendet. Der Vorteil hierbei ist, dass γ -Quanten höherer Energie detektiert werden können (s. Kapitel 2.4.3).
- Das Spannungsplateau liegt zwischen 1650 V und 1900 V
- Die Betriebsspannung liegt laut Hersteller bei 1745 V
- Die Energieauflösung liegt laut Hersteller bei etwa 20 %

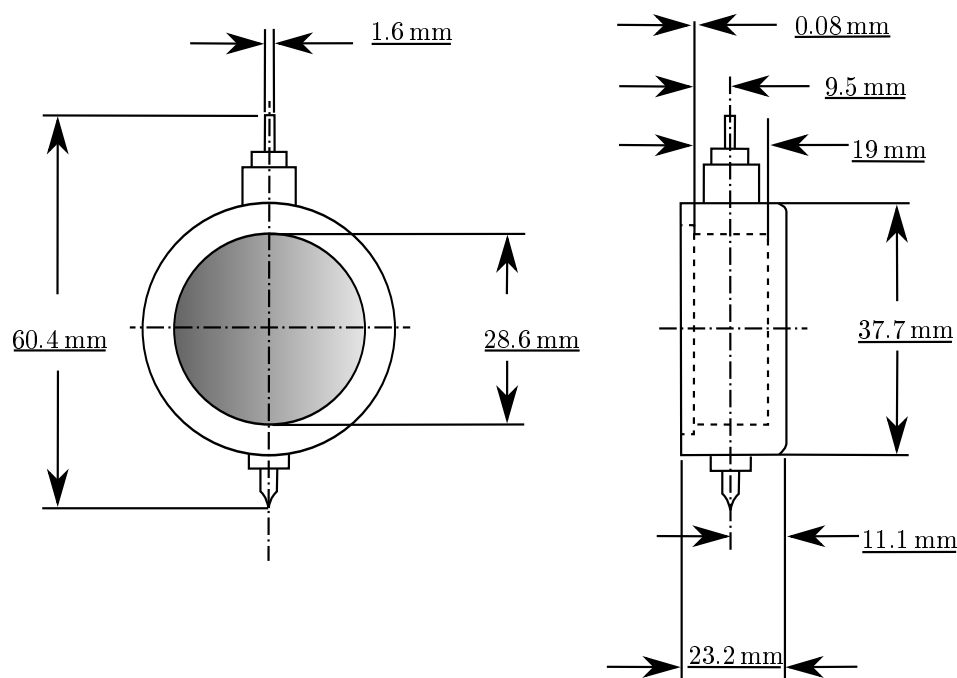


Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung des Proportionalzählrohrs, mit seinen Abmessungen. Vorteil eines solchen Pfannkuchendetektors ist, dass er eine große Fläche abdeckt, Nachteil dabei ist die geringe Tiefe, weil dadurch die Nachweiswahrscheinlichkeit in Flugrichtung der γ -Quanten sinkt.

¹LND, INC: Designers and Manufacturers of Nuclear Radiation Detectors, 3230 Lawson Boulevard, Oceanside, New York 11572, USA

3.2.2 Hochspannungsversorgung

Als konstante Hochspannungsversorgung wird das NIM-Modul Canberra 3102D verwendet. Die vom Gerät angezeigte Spannung ist sehr ungenau. Hier wird ein externes Spannungsmessgerät verwendet, um die Hochspannung auf die 1745 V genau einstellen zu können.

3.2.3 Vorverstärker

Von der Messelektronik wird erwartet, dass die Signale vom Proportionalzählrohr störungsfrei und proportional zur deren Energie erfasst werden. Daraus ergeben sich spezielle Vorgaben an die Verstärker. Zum einen sollte er das Verstärkerrauschen möglichst gut unterdrücken, zum anderen ist es seine Aufgabe das Signal vom Proportionalzählrohr, welche im mV-Bereich liegen in den Bereich von 0,1–10 V zu verstärken um es auf einem Koaxialkabel weiter zu leiten. Eine hohe Zählrate wirkt einer guten Energieauflösung entgegen. Bei einer hohen Zählrate kommt es zu Überlagerungen der detektierten Signale. Das hat zur Folge, dass ein Ereignis mit zu geringer Energie gemessen wird, während dem anderen eine zu hohe Energie zugeordnet wird. Dieser Überlagerung wirkt man mit einer längeren Totzeit entgegen, welche die Zählrate senkt. Für hohe Zählraten benötigt man somit eine schmale Pulsbreite. Für eine gute Energieauflösung große Pulsbreiten. Es gilt also einen Kompromiss zu finden zwischen Zählrate und Energieauflösung. Der Vorverstärker modelliert Signale um die Energieauflösung zu verbessern und Überschneidungen von aufeinanderfolgenden Pulsen zu minimieren. Er soll auch dafür sorgen, dass die abfallende Signalflanke kleine Fallzeiten aufweist. Ferner soll er verhindern, dass ein wandern der Grundlinie in Richtung der Versorgungsspannung stattfindet um ein möglichst klares Signal zu erhalten. Nach [Orte].

Die Ausgangssignale des Proportionalzählrohrs sind relativ zu denen eines Halbleiterdetektors lang. Aus diesem Grund fiel die Wahl auf den Vorverstärker von Ortec Modell 142PC, der die folgenden Spezifikationen besitzt: [Orta]

Empfindlichkeit:	0,6 μV /Elektronen-Ionen-Paare
Eingangsrauschen (FHWM):	< 800 bis 0 Elektronen/pF
Signal-Anstiegszeit:	25 bis 0 ns/pF
Ausgangsspannung:	$\pm 7\text{ V}$
Vorwiderstand:	30 M Ω
maximale Betriebsspannung:	$\pm 3000\text{ V}$

3.2.4 Verstärker

Der Hauptverstärker ist für die Stabilisierung und Verstärkung der Pulse zuständig. Dies sieht eine Umformung der Pulse in eine semi-Gaußkurve von einigen μs Länge und Beseitigung von Stör- und Mehrfachpulsen vor. Die Länge des semi-gaußförmigen Pulses wird so eingestellt, dass ein guter Kompromiss zwischen Energieauflösung und Zeitaufklärung erreicht wird. Diese Verbesserung ist erforderlich, da der MCA die Impulsamplitude mit anwachsender Pulsbreite genauer erfasst. Andererseits begrenzt die Breite der Pulse aber

die maximale Zählrate, wie schon beim Vorverstärker erwähnt. Mit wachsender Eingangszählrate nimmt die statistische Wahrscheinlichkeit für nicht trennbare Pulse zu und die gewünschte Proportionalität zwischen Eingangs- und Ausgangszählrate in der Elektronik ist nicht mehr sichergestellt. Der semi-gaußförmig Puls verbessert die Ausbeute im Vergleich zu einem Normalen RC-CR-Filter von von 22 % auf 52 %.

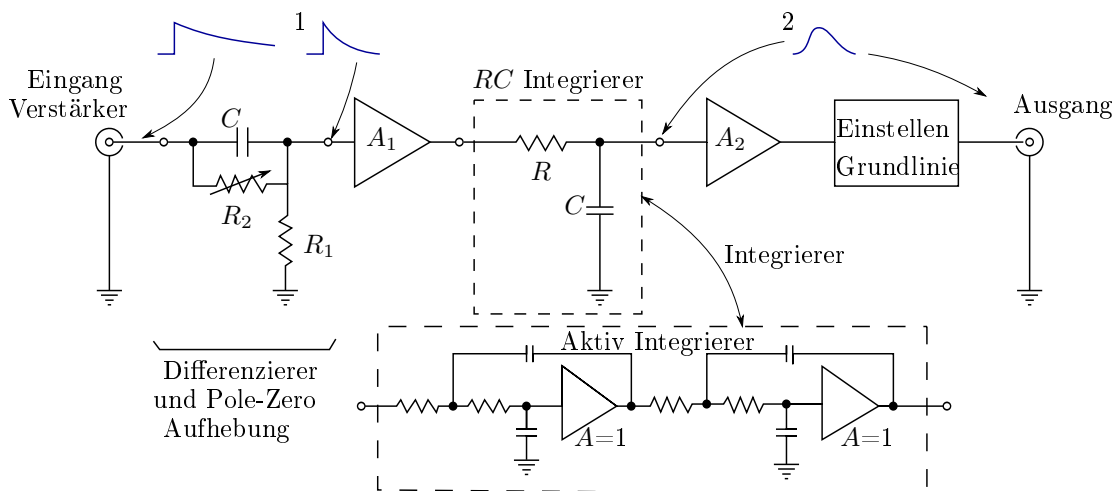


Abbildung 3.4: Bei dem Verstärker handelt es sich um einen Linearverstärker der Firma Ortec, der die gewünschte Eigenschaft hat, die Pulsbreite des Signals (1) umzuformen. In (2) wird dann das Signal in einen Semi-Gauß umgewandelt um an den Vielkanalanalysator weitergeleitet zu werden. [Ortc]

Die Wahl fiel auf den Verstärker von Ortec Modell 855 Dual Amplifier, dessen Spezifikationen hier zusammengefasst sind: [Ortb]

Differenzialeingang:	nein
Amplitudenverhältnis:	±5 bis ±1250
Pulsform:	Semi-Gauss: Unipolar, Bipolar
Shaping Time Constants:	0,5, 1,5 und 3µs (PWB jumpers)
Baseline Restorer:	Automatischer Rausch-Diskriminator
Pile-Up Parallelschwingkreis:	Nein
Pole-Zero Abgleich:	Manuell
Ausgangsspannung:	Unipolar / Bipolar: 0 bis +10 V

3.2.5 Vielkanalanalysator (MCA)

Bevor das Signal den Vielkanalanalysator erreicht, wird es durch einen analog-zu-digital-Wandler (ADC) digitalisiert, und durch einen Zeit-zu-Amplituden-Wandler (TAC, time-to-amplitude converter) wird die Amplitude in eine Pulslänge umgewandelt, bei dann konstanter Amplitude.

Die so digitalisierten Messsignale werden vom MCA registriert, und kontinuierlich addiert und in den entsprechenden Energiekanälen gespeichert. MCA's unterteilen das gesamte Energiespektrum in 256 bis 8192 Kanäle. In dieser Untersuchung wurden 1024 Kanäle

genutzt um einen guten Kompromiss zwischen der Energiebreite eines Kanals und der Messzeit zu erhalten.

4 Messungen und Auswertung

4.1 Messverhalten des Proportionalzählrohrs

In diesem Abschnitt wird das Verhalten des Proportionalzählrohrs während den Messungen untersucht und Schlussfolgerungen daraus gezogen, in welcher Weise man den Aufbau der Messapparatur für eine möglichst gute energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse verbessern kann.

Als Erstes wird die optimale Betriebsspannung für das Proportionalzählrohr gesucht, da mit der Betriebsspannung die Energieauflösung des Proportionalzählrohrs beeinflusst wird. Danach wird untersucht wie groß der Einfluss des Abstands auf die Energieauflösung ist. Dafür werden Messungen mit ^{109}Cd unternommen, das auch später für die Röntgenfluoreszenz als Quelle dient. Im dritten Punkt der Untersuchung geht es um das Verhalten des Proportionalzählrohrs mit zunehmender Betriebszeit. Eine Energiekalibrierung wird vor und nach dem Einsatzes des Kollimators durchgeführt, da dieser einen erheblichen Einfluss auf das Energiespektrum hat. Hierbei werden auch die Energielinien in Betracht gezogen die nicht von den Röntgenquellen stammen. Der Einsatz des Kollimators und seine Ausrichtung auf das Fenster des Proportionalzählrohrs bildet den Abschluss der Untersuchung über das Verhalten dieses Proportionalzählrohrs.

4.1.1 Detektionsverhalten bei unterschiedlichen Betriebsspannungen des Zählrohrs

In der ersten Untersuchung wird die optimale Betriebsspannung gesucht bei der das Proportionalzählrohr betrieben werden sollte (s. Abb 2.8). Das energetische Auflösungsvermögen bestimmt sich aus dem Verhältnis von voller Halbwertsbreite (FWHM: Full Width at Half Maximum) zum Maximum der Linie (s. Abb. 4.1)

$$\theta = \frac{\text{FWHM}}{x_0} = \frac{\Delta E}{E}. \quad (4.1)$$

Wenn θ minimal wird ist die Betriebsspannung optimiert. Diese Messung wird anhand einer ^{55}Fe -Quelle durchgeführt, um die angegebenen Referenzwerte (s. Kapitel 3.2.1) des Herstellers mit den hier gewonnenen Ergebnissen vergleichen zu können.

Die untere Grenze der Spannung ist durch das Ansprechen des Zählrohres gegeben (s. Abb. 4.2), bei welcher dieses noch die Röntgenlinie (K_{α_1} mit 5,899 keV) des ^{55}Fe vollständig detektieren kann. Die Eisenlinie lässt sich erst ab einer Betriebsspannung von 1600 V

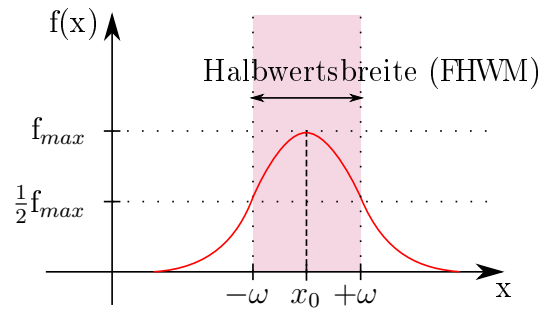


Abbildung 4.1: Graphische Darstellung der Halbwertsbreite. Nach [Leo94]

komplett detektieren. Die obere Grenze wird durch die Angabe des Herstellers begrenzt. Hier wird der Proportionalbereich verlassen und der Bereich der „begrenzten Proportionalität“ beginnt, dies ist bei 1900 V der Fall. Die Messwerte für θ sind in dem Graphen in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Messung wurde bei einer Spannung von 1790 V unterbrochen. Einerseits um Spannungsdurchschläge zu vermeiden, andererseits erkennt man an dem Graphen, dass das Minimum schon bei 1770 V erreicht ist. Bei dieser Spannung wird eine Energieauflösung von 26 % erreicht. Laut Angaben vom Hersteller sollte das Proportionalzählrohr mit 1745 V optimal betrieben werden.

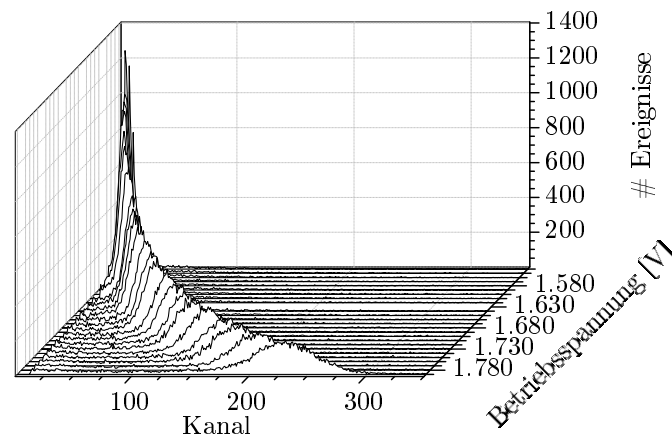


Abbildung 4.2: Das Spektrum von ^{55}Fe bei einer Zählrohrspannung von 1,54 kV bis 1,79 kV. Die Messzeit betrug jeweils eine Minute.

Das Spektrum der Eisenlinie bei verschiedenen Betriebsspannungen wurde in Abbildung 4.2 graphisch dargestellt. Bei niedrigen Spannungen bekommt man den Eindruck, dass die Pulse scharf sind, sich aber bei zunehmender Spannung verschlechtern, da die Pulslinien breiter werden. Berechnet man aber die Energieauflösung mit der Gleichung 4.1 dann sieht man, dass das Auflösungsvermögen bei einer Betriebsspannung von ca. 1770 V am größten ist.

Bei einer Betriebsspannung von 1770 V ergibt sich die beste Energieauflösung von 26,04(3) %. Das vom Hersteller angegebene Auflösungsverhältnis von 20 % ließ sich leider nicht erreichen. Mit einer besser aufeinander abgestimmten Messelektronik ließe sich die Energieauflösung vermutlich weiter verbessern.

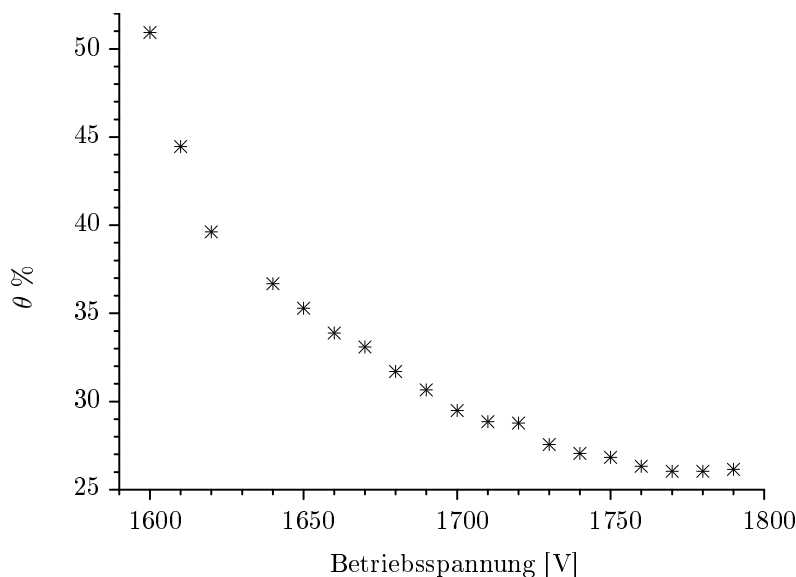


Abbildung 4.3: Energetisches Auflösungsvermögen vom Proportionalzählrohr bei einer Zählrohrspannung von 1,60 kV bis 1,79 kV aufgenommen mit ^{55}Fe . Die Fehlerbalken sind zu klein um sie in dem Graphen darstellen zu können (± 2 V und $< 0,28$ %).

4.1.2 Detektionsverhalten bei unterschiedlichen Abständen von Quelle und Detektor

In diesem Abschnitt soll nun das Abstandsgesetz graphisch verdeutlicht werden. In der Theorie wird davon ausgegangen, dass die Strahlung einer punktförmigen radioaktiven Quelle sich isotrop verhält. Da der Detektor für den Nachweis der Strahlung nur einen begrenzten Raumwinkel $\Delta\phi$ einnehmen kann, trifft nur der Anteil von $\frac{\Delta\phi}{4\pi}$ aller emittierten γ -Quanten n den Detektor. Für eine punktförmige Quelle und für einen Detektor der Fläche A im Abstand r ergibt sich, dass die Anzahl der im Detektor registrierten γ -Quanten (Nettozählrate z) mit $\frac{1}{r^2}$ abnimmt

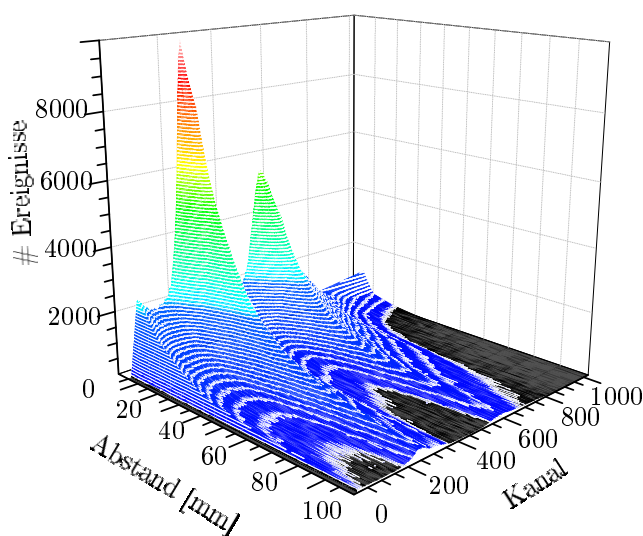


Abbildung 4.4: Das Energiespektrum von ^{109}Cd im Bereich von 5 mm Abstand bis 100 mm Abstand. Die Messzeit beträgt jeweils eine Minute.

Es steht zwar keine punktförmige Quelle zu Verfügung, das $\frac{1}{r^2}$ Gesetz ist aber an der Graphik (Abb. 4.4) auch so gut zu erkennen.

Bis etwa 30 mm Abstand (Quelle–Detektor) ist ein Einfluss auf die Energieauflösung des Zählrohrs festzustellen (s. Abb. 4.5). Dies hat seine Ursache in der Intensität der Strahlung. Es treten mehr Röntgenstrahlung in den Detektor ein, als dieser diese zeitlich auflösen kann. Die Folge ist ein Anstieg der Totzeit und somit eine Verschlechterung der Energieauflösung.

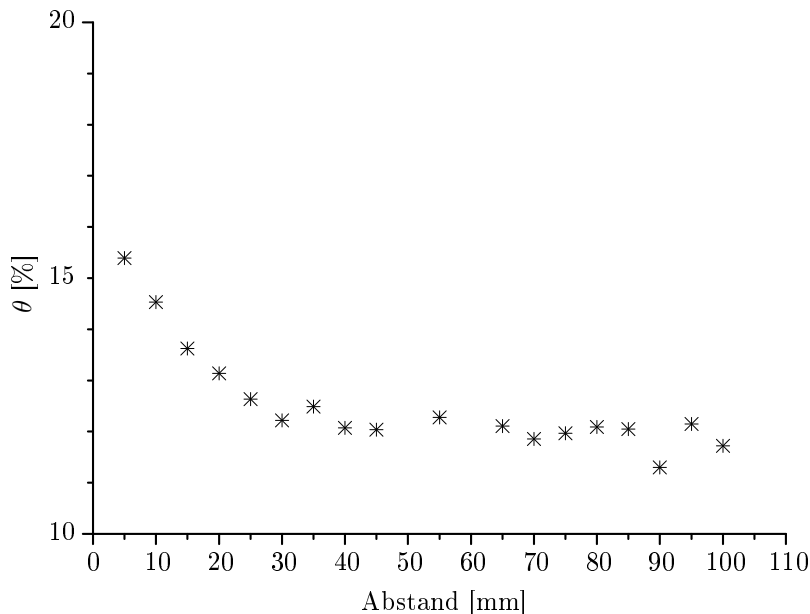


Abbildung 4.5: Einfluss des Abstandes auf die Energieauflösung des Proportionalzählrohr für ^{109}Cd . Die Fehlerbalken sind zu klein um sie in dem Graphen darstellen zu können (± 1 mm und $< 0,09\%$).

Bei einer Untersuchung mit der Methode der ED-RFA muss also berücksichtigt werden, dass die Intensität der Strahlung nicht zu hoch wird. Einerseits können hier der Abstand zwischen Quelle und Probe und der Abstand zwischen Probe und Detektor verändert werden. Andererseits ist es möglich die Aktivität der radioaktiven Quelle (hier ^{109}Cd) anzupassen. Wobei zu beachten ist, dass nur ein geringer Anteil der Röntgenfluoreszenzstrahlung der angeregten Probe in dem Detektor wirklich nachgewiesen wird.

4.1.3 Detektionsverhalten bei zunehmender Betriebszeit des Zählrohrs

Diese Untersuchung des zeitlichen Messverhaltens von diesem Proportionalzählrohr wurde dadurch motiviert, dass einige Messungen sich nicht mit anderen vergleichen ließen, die zu anderen Betriebszeiten des Proportionalzählrohrs gemacht wurden. Es wurde darauf untersucht, wie sich das Messverhalten verändert wenn das Proportionalzählrohr über verschieden lange Zeiträume mit der Betriebsspannung versorgt wird. Mehrere Energiespektren einer ^{109}Cd -Quelle wurden dafür zu verschiedenen Betriebszeiten aufgenommen. Die Messdauer betrug jeweils eine Minute. Die Quelle wurde zwischen den Messungen nicht entfernt.

Mit zunehmender Betriebsdauer des Proportionalzählrohrs ist eine Verschiebung des Spektrums hin zu höheren Kanälen zu beobachten, was einer Verschiebung zu höheren Energien entspricht (s. Abb. 4.6). Ebenso eine Verbreiterung der Linien, so dass das Energieauflösungsvermögen des Zählrohrs sinkt. Dieser Effekt ist durch das Zählrohr und nicht durch die Elektronik verursacht. Dies tritt nicht auf wenn die Elektronik in Betrieb bleibt und nur das Zählrohr von der Hochspannung getrennt wird.

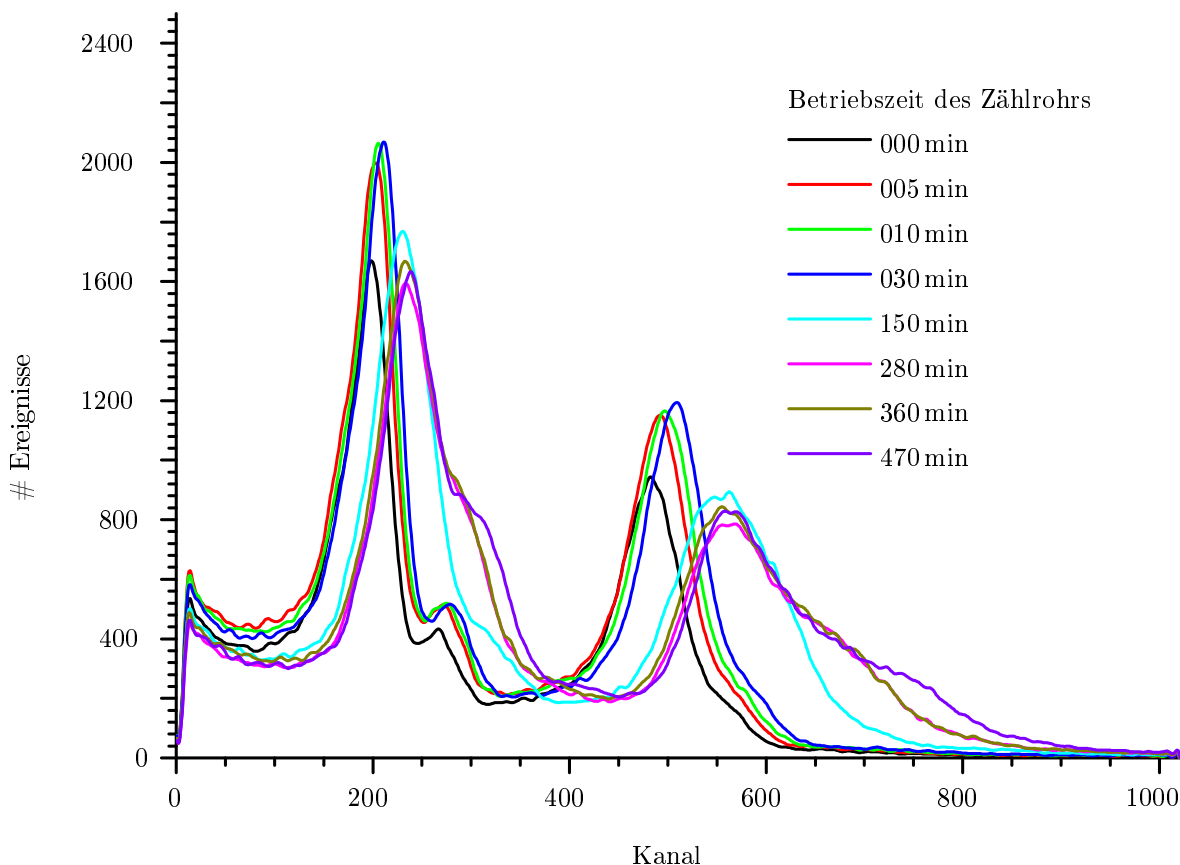


Abbildung 4.6: Das Verhalten des Zählrohrs für ^{109}Cd mit zunehmender Betriebszeit. Die Messzeit beträgt jeweils 1 Minute.

Die Ursache für diesen Effekt liegt im Ionendrift begründet. Durch Stoßprozesse angeregte Gasatome emittieren beim Übergang in ihren Grundzustand Photonen, die das Gas ionisieren (bzw. ionisierend wirkende Elektronen aus der Kathode auslösen). Dieser Effekt verstärkt die Lawinenbildung. So entstehen weitere Elektronen, die detektiert werden. Somit verbreitert sich das Signal und verschiebt sich auch zu höheren Energien.

Die Betriebszeit des Zählrohrs sollte 60 min nicht überschreiten, da sonst die Energieauflösung zu sehr darunter leidet. Für unterschiedliche Messzeiten muss das Proportionalzählrohr immer neu kalibriert werden.

4.1.4 Energiekalibrierung des Messbereichs

Das kanalabhängige Spektrum (Abb. 4.7A) wird durch die Röntgenenergien bekannter Isotope in ein Energiespektrum (Abb. 4.7B) überführt. Die radioaktiven Isotope sind

in der Tabelle 4.1 mit ihren charakteristischen Energien angegeben. Die verwendeten Energien für die Energieeichung sind **fett** geschrieben. Die Kanal–Energie Zuordnung ergibt eine lineare Abhängigkeit von

$$y = a + b \cdot x \quad \text{mit} \quad a = -0,516(407) \text{ keV}; \quad x = 0,039(1) \frac{\text{keV}}{\text{Kanal}} \quad (4.2)$$

Charakteristische Energiewerte [keV](Intensität)					
Mn	5,888 (9,3%)	5,899 (18,3%)			
Nb	2,166 (1,8%)	16,521 (21,9%)	16,615 (41,8%)		
Ag	2,984 (2,5%)	21,990 (24,2%)	22,163 (45,6%)	24,943 (7,52%)	
Am	13.9 (37,0%)	59,541 (35,9%)			
Np		13,946 (17,3%)	17,751 (10,3%)		

Tabelle 4.1: Literaturwerte der charakteristischen Energien von ^{55}Fe , ^{93}Nb , ^{109}Cd und ^{241}Am [NB11a]. Die verwendeten Energien für die Energiekalibrierung sind fett geschrieben.

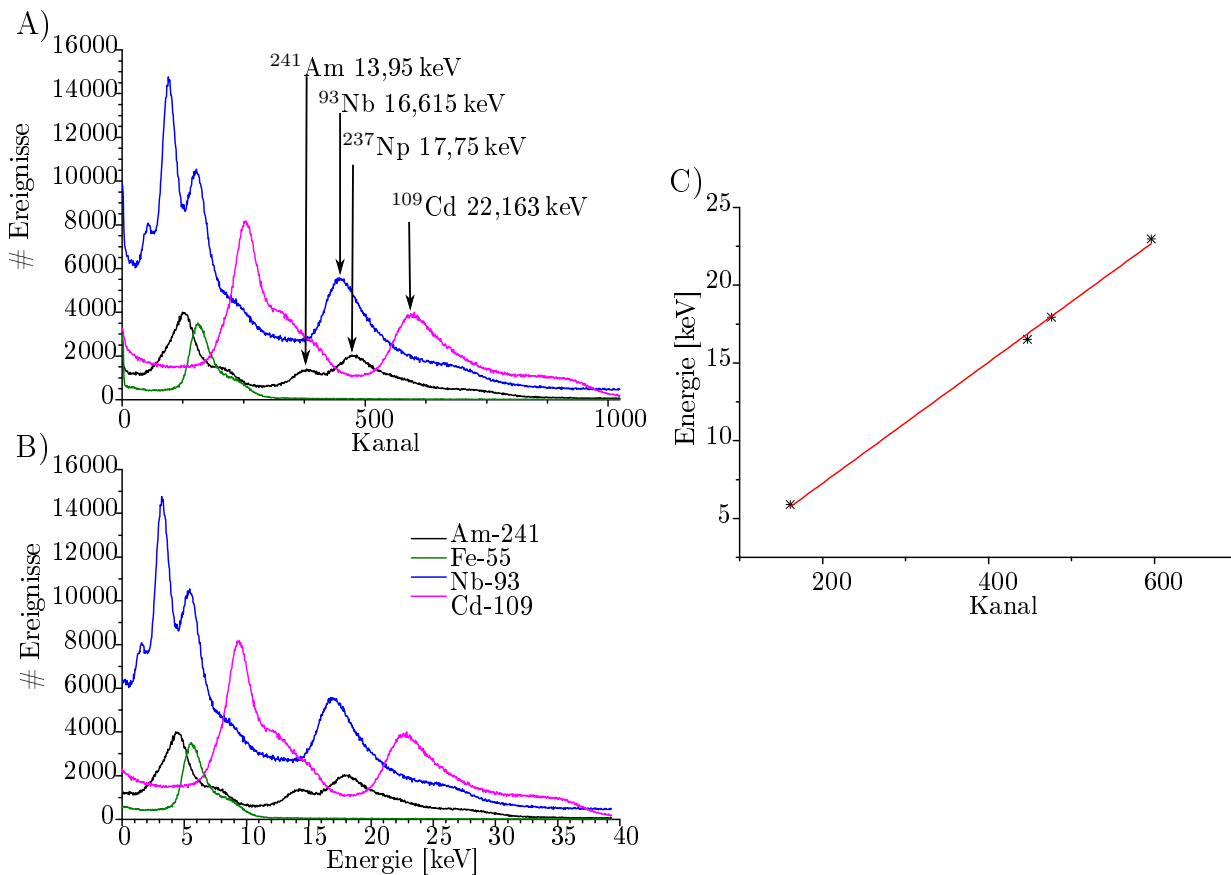


Abbildung 4.7: Mit den bekannten Energien der Spektren von ^{55}Fe , ^{93}Nb , ^{109}Cd und ^{241}Am wird eine Energiekalibrierung C) durchgeführt. Der Fehler ist zu klein, um ihn als Fehlerbalken darzustellen ($<1,5 \text{ keV}$ und <15 Kanälen).

In den gemessenen Spektren (Tabelle 4.2) der radioaktiven Isotope treten weitere Energielinien auf, die nicht zu den charakteristischen Spektren der radioaktiven Isotope gehören. Diese Linien sind keine Verunreinigungen mit anderen radioaktiven Isotopen, denn bei

Energiewerte der „escape-peaks“ [keV]		
⁹³ Nb	3,888	5,974
¹⁰⁹ Cd	9,512	
²⁴¹ Am	5,099	

Tabelle 4.2: Gemessene Energiewerte der Spektren von ⁵⁵Fe, ⁹³Nb, ¹⁰⁹Cd und ²⁴¹Am.

einer Vergleichsmessung mit einem Halbleiterdetektor waren diese nicht zu sehen. Ursache dafür ist das Zählrohrgas. Bei der Ionisation des Gases kann es zu „escape-peaks“ kommen. Diese Energien sind in der Tabelle 4.2 dargestellt und werden in Kapitel 4.1.5 näher betrachtet.

Röntgenlinien von Krypton (₃₆Kr)

Röntgenlinie	E [keV]	K -Schale [%]	L_1 -Schale [%]	L_2 -Schale [%]	L_3 -Schale [%]
Kr L_{α_1}	1,581	1,20	1,03	0,19	1,90
Kr L_{β_1}	1,632	0,69	0,51	1,90	
Kr K_{α_2}	12,598	19,30			
Kr K_{α_1}	12,651	37,30			
Kr K_{β_3}	14,104	2,67			
Kr K_{β_1}	14,111	5,19			

Tabelle 4.3: Intensität auf 100 Prozent gerechnet für die verschiedene Schalen. Literaturwerte der charakteristischen Energien von ₃₆Kr mit einem Anteil von über 1% [CEF11]

4.1.5 Vergleich unterschiedlicher γ -Energien vor dem Detektor

Bei der Detektion von γ -Strahlung der Energie E_0 im Zählrohr wurde bisher vorausgesetzt, dass die γ -Strahlung, die beim Wiederauffüllprozess der ionisierten Atome des Krypton-Füllgases entsteht, ihrerseits detektiert wird. Verlassen diese γ -Quanten das Zählrohr ohne detektiert zu werden, so fehlt der registrierten Energie ΔE_R genau die Bindungsenergie E_B des im Primärprozess ionisierten Elektrons.

$$\Delta E_R = E_0 - E_B \quad (4.3)$$

Bei einem aufgenommenen Energiespektrum entstehen zu den Energielinien des eigentlichen Isotops auch Linien abzüglich der Energien der Übergänge der Wiederauffüllprozesse (K_{α} , K_{β} , L_{α} , usw.). Die Intensität dieser verschobenen Linien ist von den Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Übergänge abhängig.

Die im Folgenden aufgenommenen Energiespektren weisen Escape-Linien nur im K_{α} -Wiederauffüllprozess auf. Höhere Prozesse haben eine so geringe Wahrscheinlichkeit, dass sie im Untergrund des Spektrums verschwinden.

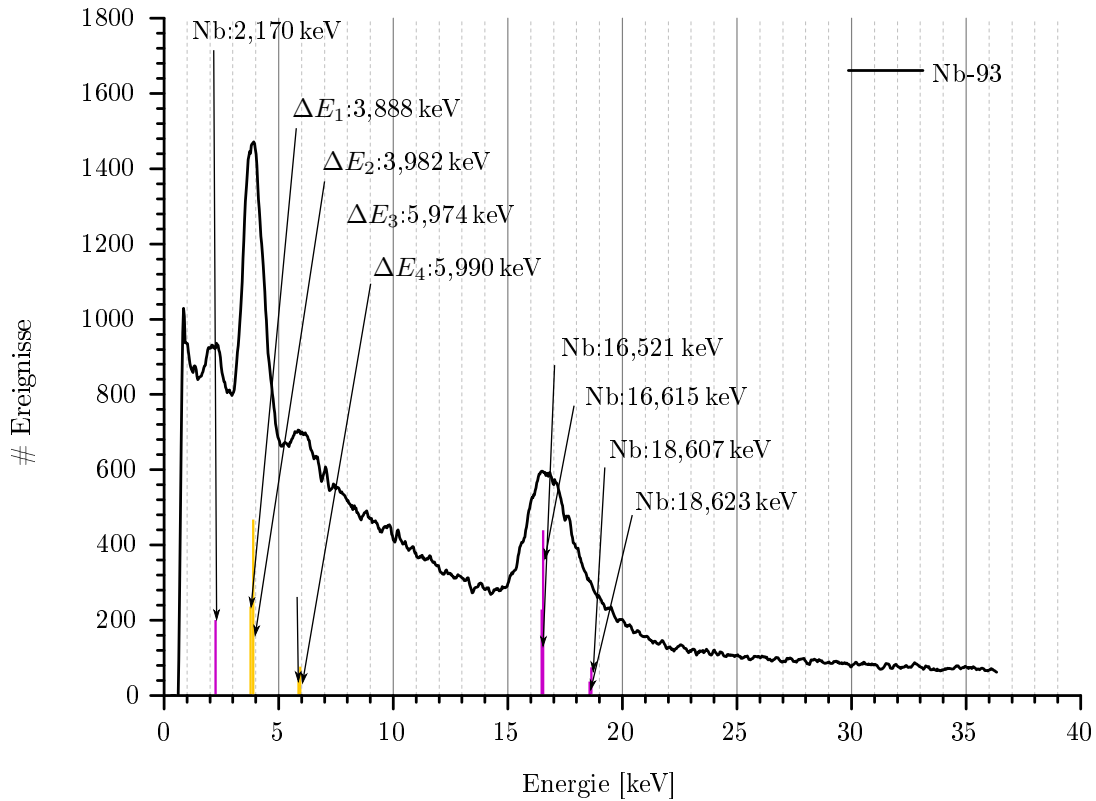


Abbildung 4.8: Röntgenquanten und „escape-peaks“ für ^{93}Nb .

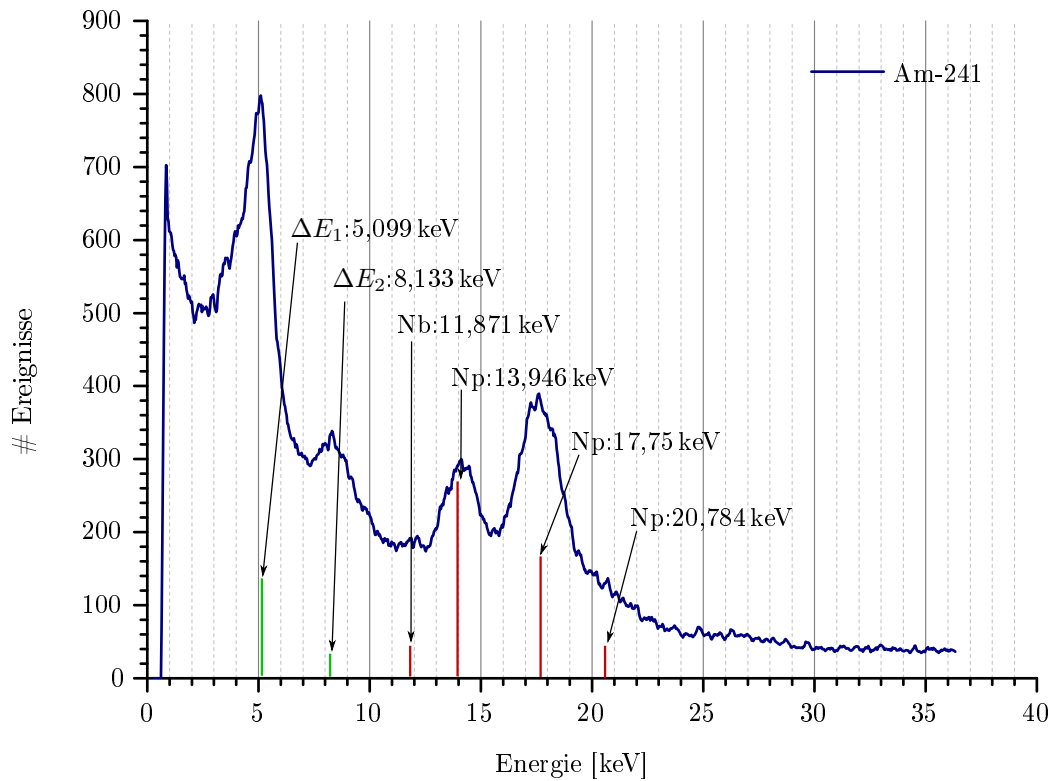


Abbildung 4.9: Röntgenquanten und „escape-peaks“ für ^{243}Am .

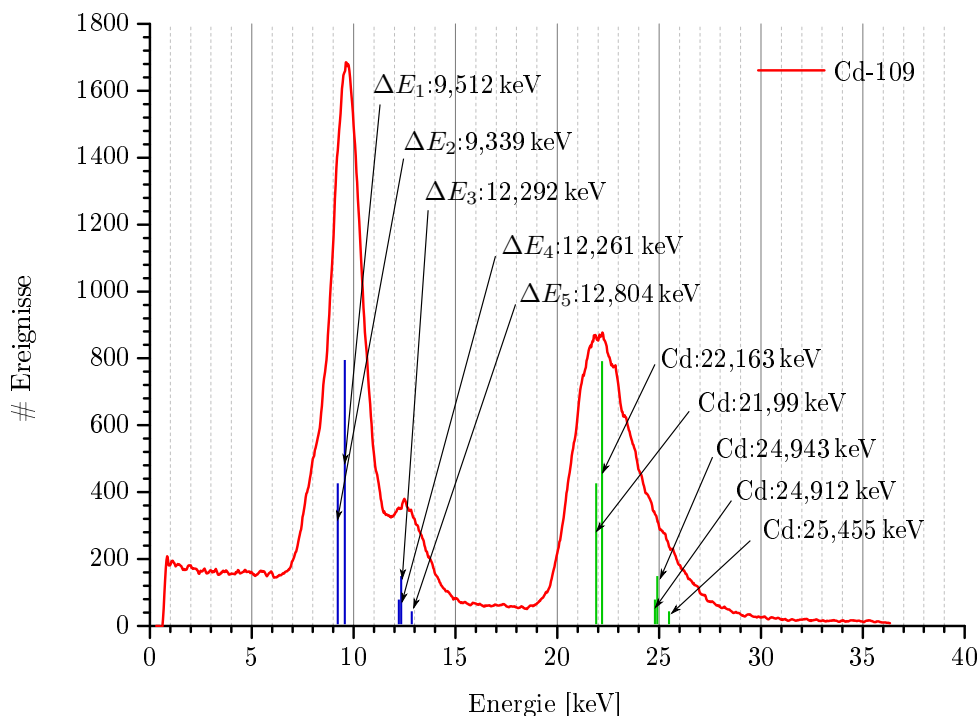


Abbildung 4.10: Röntgenquanten und „escape-peaks“ für ^{109}Cd .

Die Energien der Röntgenquellen und ihren entsprechenden „escape-peak“ Energien sind für ^{243}Am in den Abbildung 4.8, für ^{93}Nb in der Abbildung 4.9 und für ^{109}Cd in Abbildung 4.10 dargestellt. Die eingezeichneten Energien sind nochmals in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Energien der „escape-peaks“ in den Röntgenspektren

	E_0 [keV]	E_B [keV]	ΔE_B [keV]
^{241}Am			
$\Delta E_1 = E_{r_1} - Kr_{K\alpha_1}$	17,75	12,651	5,099
$\Delta E_2 = E_{r_2} - Kr_{K\alpha_1}$	17,75	12,651	8,133
^{109}Cd			
$\Delta E_1 = E_{r_1} - Kr_{K\alpha_1}$	21,99	12,651	9,339
$\Delta E_2 = E_{r_2} - Kr_{K\alpha_1}$	22,163	12,651	9,512
$\Delta E_3 = E_{r_3} - Kr_{K\alpha_1}$	24,912	12,651	12,261
$\Delta E_4 = E_{r_4} - Kr_{K\alpha_1}$	24,943	12,651	12,922
$\Delta E_5 = E_{r_5} - Kr_{K\alpha_1}$	25,455	12,651	12,804
^{93}Nb			
$\Delta E_1 = E_{r_1} - Kr_{K\alpha_1}$	16,521	12,651	3,888
$\Delta E_2 = E_{r_2} - Kr_{K\alpha_1}$	16,615	12,651	3,982
$\Delta E_3 = E_{r_3} - Kr_{K\alpha_1}$	18,607	12,651	5,974
$\Delta E_4 = E_{r_4} - Kr_{K\alpha_1}$	18,523	12,651	5,990

Tabelle 4.4: Energien der „escape-peaks“ für die K_{α} -Linie von Krypton als Füllgas und den Quellen ^{93}Nb , ^{109}Cd und ^{241}Am .

4.1.6 Einsatz eines Kollimators

Es soll hier untersucht werden wie sich die Verwendung eines Kollimators, der zwischen Quelle und Detektor platziert wird, auf die aufgenommenen Energiespektren auswirkt (s. Abb. 4.11). Als Kollimator wird ein Quader aus Messing verwendet, wie er in der Abbildung 4.12 dargestellt ist. Der Kollimator ist groß genug, um den Detektor von der Quelle abzuschirmen. Die Öffnung in der Mitte des Kollimators hat einen Durchmesser von 3 mm und die Tiefe des Quaders beträgt 35 mm. Der Einsatz eines solchen Kollimators reduziert die detektierte Zählrate enorm. Aus diesem Grund muss sichergestellt sein, dass die radioaktiven Quellen genügend Aktivität besitzen.

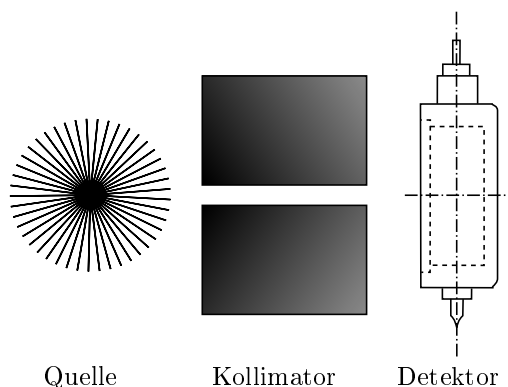


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit Kollimator.

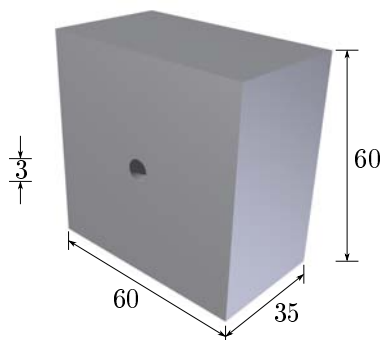


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des verwendeten Kollimators.

Es werden Energiespektren verschiedener Isotope ohne und mit Einsatz des Kollimators aufgenommen (s. Abb. 4.13). Bei genauer Betrachtung dieser Spektren ist zu erkennen, dass der Einsatz des Kollimators zwar die Zählrate etwa um das 100-fache senkt, dafür aber die Energieauflösung um 6 % verbessert wird.

Der Versuch durch die Benutzung des Kollimators die „escape-peaks“ (Escapelinien) stark zu reduzieren war nicht besonders erfolgreich. Die Bauform des sogenannten Pfannkuchendetektors ermöglicht durch ihre geringe Tiefe immer noch, dass γ -Quanten, die aus einem Wiederauffüllprozess stammen, durch die nahen Vorder- und Rückwände entweichen können.

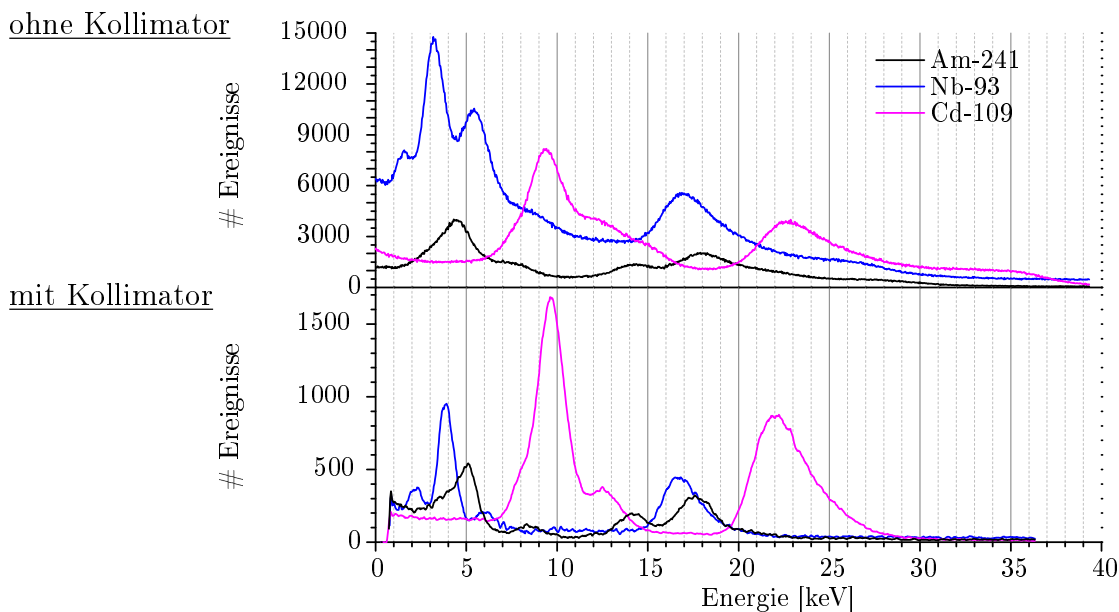


Abbildung 4.13: Vergleichende Messungen der Energiespektren von ^{93}Nb , ^{109}Cd und ^{241}Am oben ohne und unten mit Kollimator. Für die Energiespektren ohne Kollimator betrug die Messzeit eine Minute. Für die Messungen mit Kollimator wurde die Messzeit auf 10 min verlängert um eine ausreichende Zählrate zu erhalten.

4.1.7 Energiekalibrierung mit Kollimator

Kam ein Kollimator zur Anwendung, wurde eine Verbesserung der Energieauflösung festgestellt, deshalb wurde nochmals die Energiekalibrierung durchgeführt, diesmal mit einem Kollimator. Die Messung (s. Abbildung 4.14) findet ohne das Präparat ^{55}Fe statt, da dieses eine zu niedrige Aktivität besitzt. Gegen eine Verlängerung der Messzeit, um die ^{55}Fe -Quelle für die Energiekalibrierung doch noch zu nutzen, sprechen die Ergebnisse aus Kapitel 4.1.3, wo aufgezeigt wurde, dass die Energieauflösung mit der Betriebszeit des Zählrohrs sinkt.

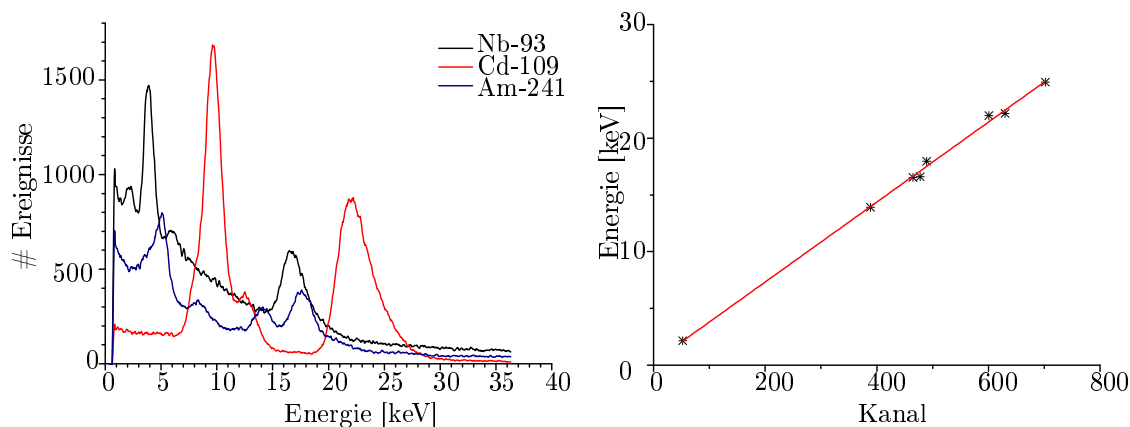


Abbildung 4.14: Mit den bekannten Energien der Spektren von ^{93}Nb , ^{109}Cd und ^{241}Am wird eine Energiekalibrierung durchgeführt. Der Fehler ist zu klein um ihn als Fehlerbalken darzustellen ($<0,596\text{ keV}$ und <9 Kanälen)

Für die Steigung mit Kollimator gilt:

$$y = a + b \cdot x \quad \text{mit} \quad a = 0,281(367) \text{ keV}; \quad x = 0,035(1) \frac{\text{keV}}{\text{Kanal}} \quad (4.4)$$

Im Vergleich zu der Messung ohne Kollimator

$$y = a + b \cdot x \quad \text{mit} \quad a = -0,516(407) \text{ keV}; \quad x = 0,039(1) \frac{\text{keV}}{\text{Kanal}} \quad (4.5)$$

ist eine Verbesserung der Kalibrierung festzustellen. Die gemessenen Energiewerte mit Kollimator stimmen besser mit den Werten aus der Literatur [NB11b] überein. In Tabelle 4.5 sind die Messwerte im Vergleich angegeben. Somit ist die Verwendung eines Kollimator für die Messung zu empfehlen, jedoch muss das radioaktive Isotop dann eine entsprechend hohe Aktivität besitzen um den Verlust an Zählrate, der durch den Kollimator entsteht auszugleichen.

Isotop	ohne Kollimator [keV]	Literaturwert [keV]	mit Kollimator [keV]
⁹³ Nb	16,80	2,17 16,521 16,615	2,18 16,48 16,72
¹⁰⁹ Cd	22,67	2,98 21,99 22,163	21,83 22,28
²⁴¹ Am	14,07	13,95	13,94
²³⁷ Np	17,93	17,95	17,75

Tabelle 4.5: Vergleich der ohne und mit Kollimator gemessenen Energiewerte mit den aus der Literatur [NB11b] bekannten.

4.1.8 Positionierung des Kollimators vor dem Detektor

In diesem Abschnitt wird untersucht ob unterschiedliche Positionierungen des Kollimators vor dem Detektor einen Einfluss auf das Messverhalten des Detektors haben. Die γ -Strahlung wird also mit Hilfe des Kollimators, dessen Öffnung 3 mm ist, auf verschiedene Bereiche des Detektors ausgerichtet. Zuerst wird in der Richtung zwischen Anodenanschluss und dem Gaseinlasses (also entlang der y-Achse, s. Abb. 4.15) eine Messreihe durchgeführt. Anschließend wird eine Messreihe entlang der x-Achse aufgenommen.

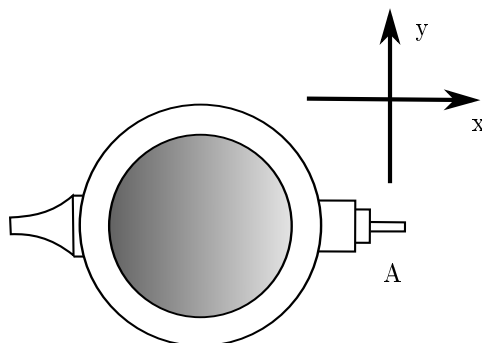


Abbildung 4.15: Proportionalzählrohr Nr 7317 der Firma LND, INC. Interner Aufbau mit Anodendraht.

An den aufgenommenen Energiespektren erkennt man, dass die unterschiedlichen Positionierungen in y-Richtung kaum einen Einfluss auf die Messergebnisse zeigen. Die Energie-

spektren der Messreihe in x-Richtung zeigen dagegen ein von der Position des Kollimators stark abhängiges Verhalten.

Man erkennt im Graphen in Abbildung 4.16 wie die Messung sich mit Annäherung des γ -Strahls an das Zentrum des Detektors verändert. Zum einen wird die Energieauflösung schlechter. Die Ausprägung der Energielinien bei 12 keV verschlechtert sich z. B. und zum anderen ist eine Verschiebung zu höherer Energien hin zu beobachten. Die Energie z. B. bei der 22 keV Linie wandert zu einer Energie von 24 keV. Ursache ist, dass je weiter entfernt vom Anodendraht die Ionisation geschieht, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronen mit gleichen Geschwindigkeiten in den Bereich der Lawinenbildung eintreten (s.h. Kapitel 2.4.1). Die Driftgeschwindigkeit der Elektronen hat eine Obergrenze. Auf diese Weise sind die Energiespektren der detektierten Energielinien schärfer.

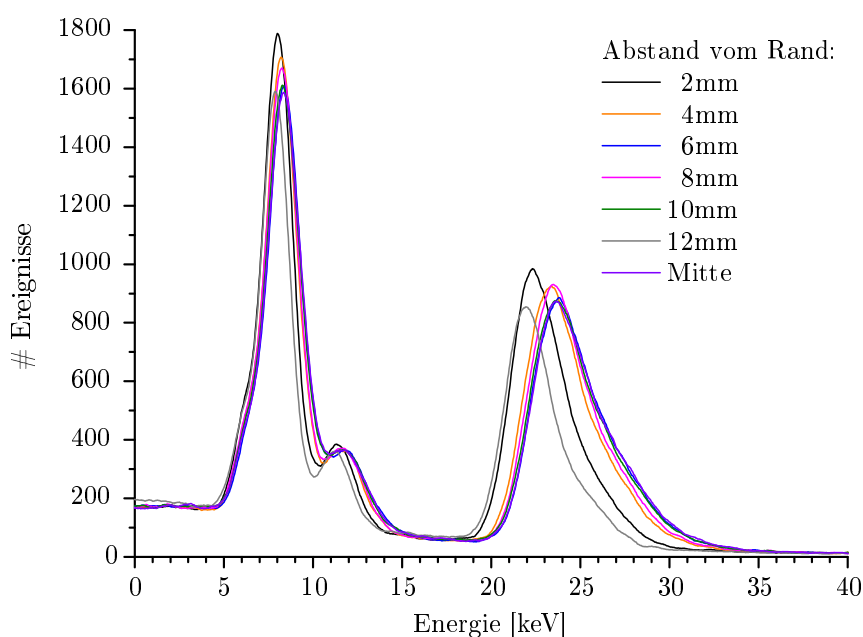


Abbildung 4.16: Der Verlauf der Messung im rechten Winkel zum Anodenanschluss (entlang der y-Achse): Die Energiespektren von ^{109}Cd bei unterschiedlichen Positionen des Kollimator vor dem Detektor. Die Messzeit beträgt jeweils eine Minute. Nach überschreiten des Mittelpunktes wiederholten sich die Ergebnisse, aus diesem Grund wurde für eine bessere Übersichtlichkeit des Graphen auf die Einzeichnung dieser verzichtet.

Direkte Treffer des γ -Strahls auf das Anodenmaterial haben zur Folge, dass die Energieauflösung sich verschlechtert. Hierbei werden Elektronen aus der Anode herausgeschlagen. Diese Elektronen werden ebenfalls zu dem Anodendraht hin beschleunigt und werden dort detektiert.

Bei der Messung zwischen Anodenanschluss und Gaseinlass (entlang der x-Achse s. Abb. 4.18) ist kein vernünftiges Messverhalten (s. Abb. 4.17) mehr zu erkennen. Das liegt daran, dass mit dem γ -Strahl der Isolator und der Anodendraht getroffen wurde und dabei Elektronen aus diesen herausgelöst wurden, die ebenfalls detektiert werden. Der Hersteller macht keine Angaben zum Internen Aufbau des Zählrohrs. Der Versuch das Zählrohr zu durchleuchten hat keinen Aufschluss über die Anordnung des Anodendrahts im Inneren des Proportionalzählrohrs ergeben. Aus den Messdaten kann nur vermutet werden, dass

der Interne Aufbau dem eines Proportionalzählrohrs Nr. 7317 (s. Abb. 4.18) der gleichen Firma² ähnelt.

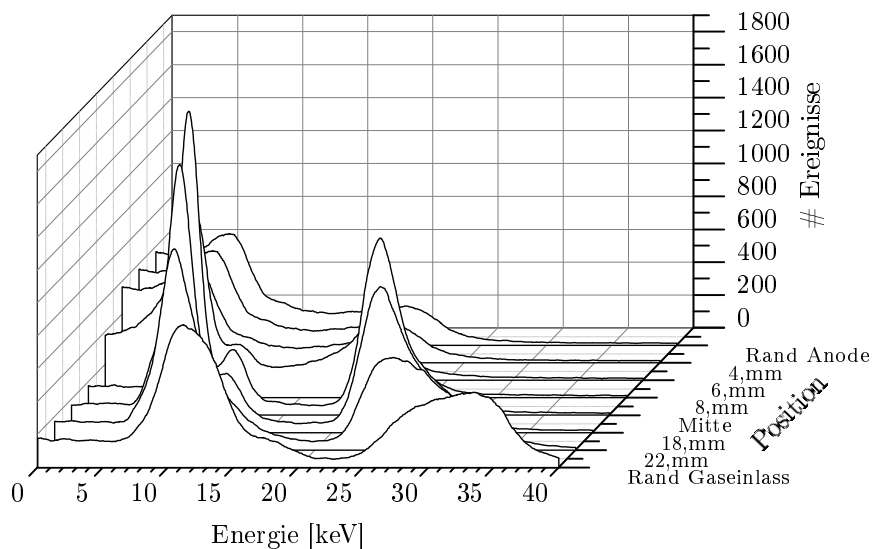


Abbildung 4.17: Der Verlauf der Messung zwischen Anodenanschluss und Gaseinlass (entlang der x-Achse s. Abb. 4.18): Die Energiespektren von ^{109}Cd bei unterschiedlichen Positionen des Kollimator vor dem Detektor. Die Messzeit beträgt jeweils eine Minute.

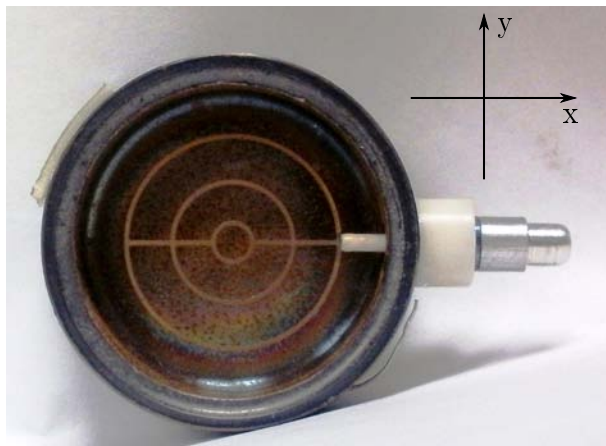


Abbildung 4.18: Proportionalzählrohr Nr 7317 der Firma LND, INC. Interner Aufbau mit Anodendraht.

²LND, INC: Designers and Manufacturers of Nuclear Radiation Detectors, 3230 Lawson Boulevard, Oceanside, New York 11572, USA

4.2 ED-RFA-Messungen

Bei der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse wird mit einem Röntgenstrahl die Röntgenfluoreszenz in der zu untersuchenden Probe angeregt. In Abbildung 2.5 (Seite 7) wurde der Zusammenhang zwischen Ordnungszahl und Anregungswahrscheinlichkeit aufgezeigt. In Kapitel 2.1.2 wurde die Anregungsenergie in Bezug zur Absorptionskante gesetzt. Die Nachweisgrenze hängt von der Energie der anregenden Strahlung und von der Ordnungszahl des zu untersuchenden Elementes ab [SL77]. Je dichter Primär- und Sekundärstrahlung beisammen liegen, desto besser ist der Nachweis der Sekundärstrahlung da die Absorptionskante besser angeregt wird. Damit ergibt sich für eine Anregung mit ^{109}Cd , dass die Elemente von Schwefel ($Z=16$) bis Technetium ($Z=43$) über die Emissionlinien ihrer K -Schalen sichtbar sind und die Elemente Molybdän ($Z=43$) bis Uran ($Z=92$) über die Anregung ihrer L -Schale detektiert werden können [SL77].

Aus den Messungen über das Verhalten des Proportionalzählrohrs wurde der Aufbau für die ED-RFA Messungen abgeleitet. Normalerweise ist es bei der ED-RFA üblich, dass der Winkel zwischen den Achsen Röntgenquelle-Probe und Probe-Detektor bei 45° [Inc09] liegt (s. Abb. 4.19). Der Aufbau wie er in Abbildung 3.2 Seite 22 dargestellt ist wurde gewählt, weil die Dimensionen des Detektors die 45° Anordnung mit den kurzen Abständen nicht zuließ. Ein Aufbau wie in Abbildung 3.1 Seite 22, der eine größere Detektorfläche besitzt und so mehr γ -Strahlung detektieren kann, konnte wegen der Abmessung (3 mm x 8 mm) der Quelle nicht realisiert werden.

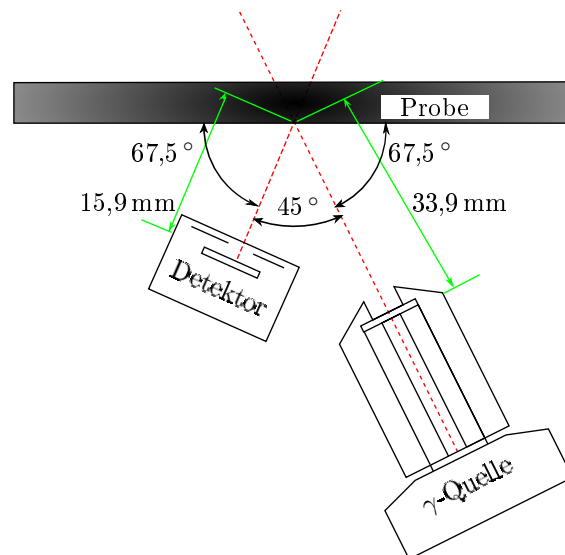


Abbildung 4.19: Anordnung von Detektor und γ -Quelle für die ED-RFA Messung mit einem Halbleiterdetektor. Nach [Inc09]

In diesem Kapitel wird untersucht ob mit diesem Proportionalzählrohr und dem Aufbau ein auswertbares Energiespektrum erfasst werden kann und ob man die Spektren von bekannten Elementen identifizieren kann. Dies soll anhand einiger Messungen überprüft werden. Für diesen Zweck werden die Fluoreszenzspektren der Materialien Aluminium ($Z=13$), Eisen ($Z=26$), Kupfer ($Z=29$), Messing (Cu: $Z=29$ und Zn: $Z=30$), Wolfram ($Z=74$) und Blei ($Z=82$) gemessen und ausgewertet. Als Beispiel für eine realitätsna-

he Anwendung wurde noch ein Stein untersucht, der im Labor für verschiedene Experimente als Unterlage diente und so mit verschiedene Elemente kontaminiert war. Da ein Halbleiterdetektor zu Verfügung stand konnten die Energiespektren, die mit dem Proportionalzählrohr gemacht wurden, mit denen des Halbleiterdetektors (Si-PIN-Detektors) verglichen werden, was die Identifizierung der Elemente vereinfacht hat.

4.2.1 EDRFA-Spektren bekannter Materialien

Bei den Messungen mit dem Proportionalzählrohr musste immer erst der Untergrund abgezogen werden, da die charakteristische Energien sich sonst nicht deutlich gegenüber dem Untergrund hervorhoben. Dies wird am Beispiel der ED-RFA Messung von Blei gezeigt (s. Abb. 4.20).

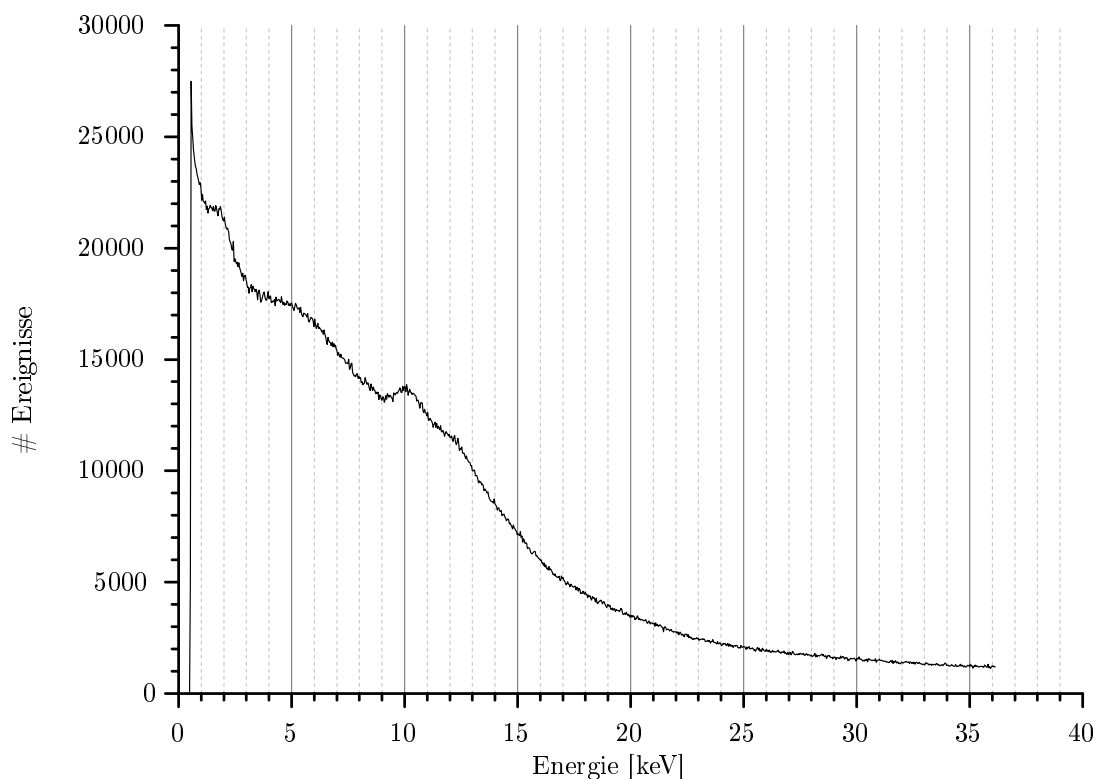


Abbildung 4.20: ED-RFA von Blei mit Untergrund welches mit ^{109}Cd angeregt wurde. Die Messzeit betrug eine Stunde.

Nach der Subtraktion des Untergrundes erhält man ein Energiespektrum in dem man die Energien der charakteristischen Röntgenstrahlen identifizieren kann (s. Abb. 4.21). Unterhalb von 4 keV ist der Nachweis von charakteristischer Röntgenstrahlung nicht möglich, da das Proportionalzählrohr ein Aluminiumfenster besitzt und so für die Detektion von niedrigen Energien nicht geeignet ist (s. Kapitel 2.4.3). Ereignisse mit einer kleineren Energie als 4 keV stammen von „escape-peaks“ die durch das Zählrohrgas Krypton verursacht sind.

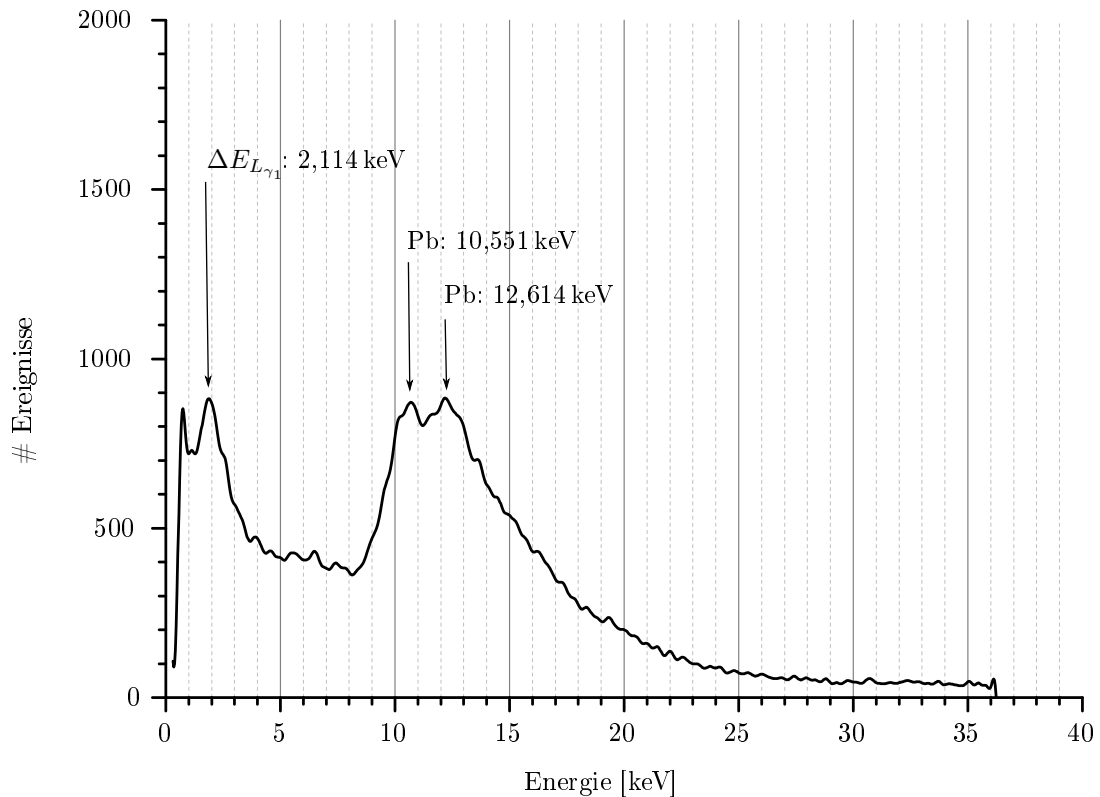


Abbildung 4.21: ED-RFA von Blei ohne Untergrund welches mit ^{109}Cd angeregt wurde. Die Messzeit betrug eine Stunde.

Für eine einfache Überprüfung der Ergebnisse wurden die Spektren des Proportionalzählrohrs mit denen eines Halbleiterdetektors verglichen, um zu sehen ob das Zählrohr die selben Elemente detektiert.

Die Fluoreszenzspektren die mit dem Si(Li)-Detektor aufgenommen wurden, enthalten alle die Röntgenlinien von Eisen. Dies kommt durch den Aufbau zustande. Die zu untersuchenden Proben waren auf einer Eisenplatte positioniert. Die Messungen mit dem Proportionalzählrohr wurden an einem anderen Arbeitsplatz durchgeführt, wo die Proben ohne die störenden Eisenlinien untersucht werden konnten. Um festzustellen, ob es überhaupt möglich ist mit dem Proportionalzählrohr Eisen zu detektieren, wurde eine Eisenprobe (s. Abb. 4.22B) untersucht. Auf diese Weise ist gezeigt, dass die Eisenlinien bei den Messungen mit dem Halbleiterdetektor nur durch den Versuchsaufbau bedingt sind.

Alle charakteristischen Energiewerte, die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt werden, stammen ausschließlich aus [CEF11]. Die Auflistung stellt nur einen Auszug der wahrscheinlichsten Energien dar.

Aluminium: Das Fluoreszenzspektrum von Aluminium (s. Abb. 4.22 oben) kann nicht mit ^{109}Cd (als Röntgenquelle) angeregt werden, da die Anregungsenergie von ^{109}Cd und die Absorptionskante von Aluminium nicht nah genug beisammen liegen (s. [SL77]). Die charakteristischen Röntgenlinien von Aluminium sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Auch wenn Aluminium angeregt werden könnte, würde es nicht sichtbar sein, da die Energie zu

gering ist um das Detektorfenster, das aus Aluminium besteht mit einer nachweisbaren Intensität zu durchdringen. Die Ereignisspitzen im Fluoreszenzspektrum von Aluminium kommen dadurch zu Stande, dass kein reines Aluminium vorlag, sondern eine Aluminiumlegierung. Die 8,048 keV Linie lässt vermuten das es sich um Kupfer handelt. Die Energielinien bei 6,404 keV und 7,058 keV stammen von der Eisenplatte, die die Aluminium Probe trug. 9,184 keV, 10,551 keV und 12,614 keV stammen von der Bleiabschirmung zwischen Quelle und Detektor. Mit dieser Messung ist gezeigt das chemische Elemente mit einer Ordnungszahl ≤ 13 außerhalb der Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors liegen.

Röntgenlinie	[keV]	Intensität
AlK_{α_2}	1,486	1,28 %
AlK_{α_1}	1,487	2,60 %

Tabelle 4.6: Charakteristische Energien von Aluminium

Eisen: Bei der Messung des Eisenspektrums ist gut zu erkennen (s. Abb. 4.22 Mitte), dass die Energiewerte mit dem Proportionalzählrohr nicht getrennt werden können. Im gegensatz zu dem Spektrum des Halbleiterdetektors. Anhand der stärksten Linie kann der Nachweis von Eisen mit dem Proportionalzählrohr gut bewältigt werden. Die charakteristischen Röntgenlinien von Eisen sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Der Energiepeak der sich bei 9,5 keV im Spektrum des Proportionalzählrohrs abzeichnet ist unbekannter Herkunft.

Röntgenlinie	[keV]	Intensität
FeK_{α_1}	6,404	21,00 %
FeK_{β_3}	7,058	1,28 %
FeK_{β_1}	7,058	2,50 %

Tabelle 4.7: Charakteristische Energien von Eisen

Kupfer: Bei der Aufnahme des Kupferspektrums (s. Abb. 4.22 unten) können die Energiewerte mit dem Proportionalzählrohr nicht getrennt werden, da sie noch dichter beisammen liegen als bei Eisen. Mit dem Halbleiterdetektor können die Linien von CuK_{α_3} und CuK_{α_1} nicht getrennt werden. Jedoch ist der Energieunterschied zu der CuK_{β_1} -Linie gut abgesetzt. Die charakteristischen Röntgenlinien von Kupfer sind in Tabelle 4.8 aufgeführt. Auch bei dieser Messung tritt eine nicht geklärte Energielinie bei 12 keV auf.

Röntgenlinie	[keV]	Intensität
CuK_{α_3}	8,028	13,70 %
CuK_{α_1}	8,048	26,90 %
CuK_{β_1}	8,905	3,20 %

Tabelle 4.8: Charakteristische Energien von Kupfer

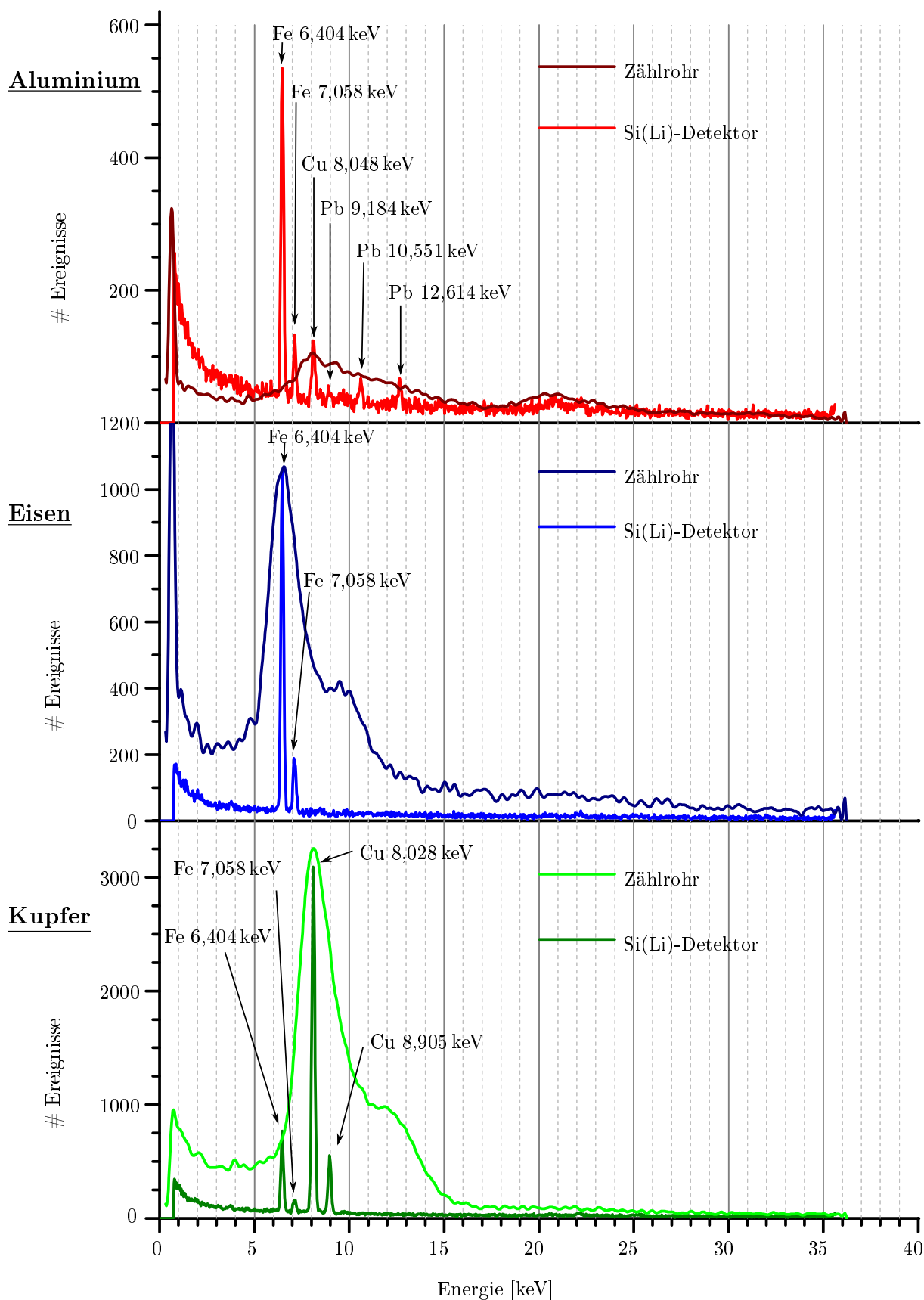


Abbildung 4.22: EDRFA-Spektren bekannter Materialien (Aluminium, Eisen und Kupfer) welche mit ^{109}Cd angeregt wurde. Direkter Vergleich zwischen Si(Li)-Detektor und Proportionalzählrohr. Bei Messungen mit dem Halbleiterdetektor wurden umgebungsbedingt immer Röntgenlinien von Eisen mit detektiert.

Messing: Bei dem Fluoreszenzspektrum des Messings (s. Abb. 4.23 oben) wird Kupfer und Zink nachgewiesen. Mit Hilfe des Halbleiterdetektors erkennt man die vier Linien des Messings, die sich aus den charakteristischen Röntgenlinien von Kupfer (s. Tabelle 4.8) und von Zink (s. Tabelle 4.9) zusammensetzen. Das Energiespektrum, welches mit dem Proportionalzählrohr gemacht wurde, deutet zwei Energielinien an, da es zu einer Verbreiterung der Linie gegenüber der Kupfermessung kommt. Der Eindruck, der durch die Überlagerung mit dem Spektrum des Halbleiterdetektors entsteht, es würde sich um zwei Energielinie handeln die im Ansatz zu erkennen wären, ist falsch. Das Aussehen als würden sich zwei Linien abzeichnen kann auch durch die statistische Schwankung der Zählrate erklärt werden. Ohne die Vergleichsmessung wäre die Schlussfolgerung, dass es sich um zwei Energielinien handelt, nicht möglich. Die Energiespektren von Kupfer und Zinn liegen für die Energieauflösung dieser Apparatur zu dicht beieinander. Der einzige Weg aufzuzeigen, dass es sich um zwei Linien handelt, ist über die Verbreiterung der Linie gegeben. Es könnte sich sonst auch um die L_{α_1} -Linie des Wolfram handeln.

Röntgenlinie	[keV]	Intensität
ZnK_{α_2}	8,616	14,60 %
ZnK_{α_1}	8,639	28,70 %
ZnK_{β_3}	9,572	1,79 %
ZnK_{β_1}	9,572	3,47 %

Tabelle 4.9: Charakteristische Energien von Messing (eine Legierung aus Kupfer und Zink)

Wolfram: Das Spektrum vom Wolfram (s. Abb. 4.23 Mitte) kann man mit Hilfe des Halbleiterdetektors gut erkennen. Die Linien im Spektrum des Halbleiterdetektors bei 22,163 keV und 24,943 keV stammen von der ^{109}Cd -Quelle. Sie war bei der Messung nicht vollständig gegen den Detektor abgeschirmt. Die drei Linien (L_{α_1} , L_{β_1} und L_{γ_1}) von Wolfram (s. Tabelle 4.10) sind gut zu erkennen. Aber auch bei dieser Messung kann man mit dem Proportionalzählrohr nur eine Linienverbreiterung erkennen und keine getrennten Energien detektieren, so wie es schon bei der Messung von Messing der Fall war. Bei Elementen mit Ordnungszahl größer 42 erfolgt der Nachweis anhand der Emissionslinien der L -Schale, die Absorptionskante der L -Schale ist nun besser für die Anregung mit ^{109}Cd -Strahlung geeignet als die K -Schale. [SL77]

Röntgenlinie	[keV]	Intensität
WL_{α_1}	8,398	35,60 %
WL_{β_1}	9,672	32,50 %
WL_{γ_1}	11,285	6,10 %

Tabelle 4.10: Charakteristische Energien von Wolfram

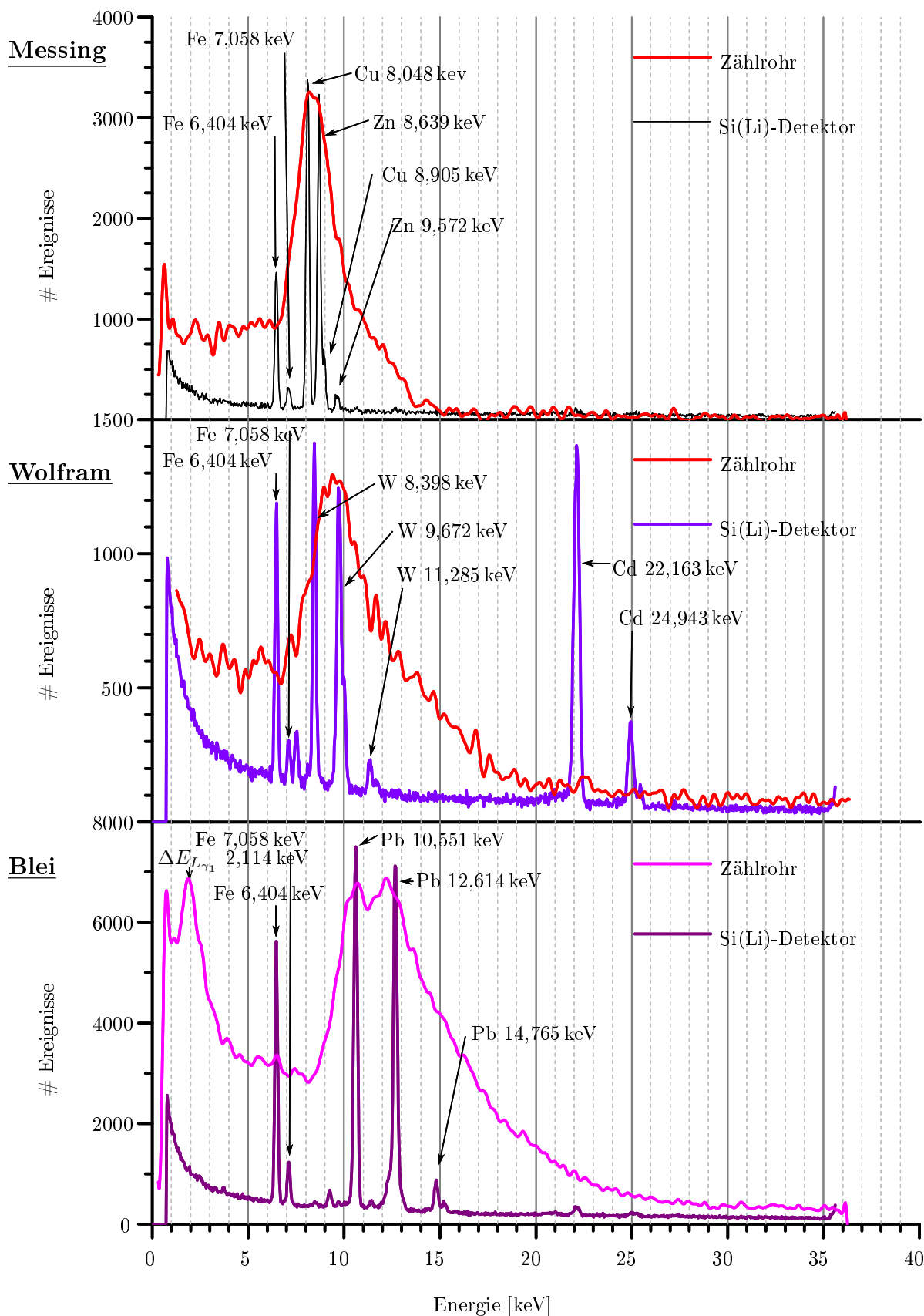


Abbildung 4.23: EDRFA-Spektren bekannter Materialien (Messing, Wolfram und Blei) welche mit ^{109}Cd angeregt wurde. Es ist ein direkter Vergleich zwischen Si(Li)-Detektor und Proportionalzählrohr dargestellt. Bei Messungen mit dem Halbleiterdetektor wurden umgebungsbedingt immer Röntgenlinien von Eisen mit detektiert.

Blei: Das Energiespektrum vom Blei (s. Abb. 4.23 unten) zeigt, dass ab einem gewissen Abstand der Fluoreszenzenergien auch mit dem verwendeten Proportionalzählrohrbau die Energien getrennt werden können. Außerdem wird eine „escape-Linie“ ΔE_1 von Blei im Energiespektrum des Proportionalzählrohrs sichtbar. Diese „escape-Linie“ stammt von der L_{γ_1} -Energie. Man sieht in beiden Spektren die Linien von L_{α_1} und L_{β_1} des Bleis. Mit dem Halbleiterdetektor ist auch die Bleilinie von L_{γ_1} zu sehen (s. Tabelle 4.11).

Röntgenlinie	[keV]	Intensität
$\text{Pb}L_{\alpha_1}$	10,551	54,60 %
$\text{Pb}L_{\beta_1}$	12,614	41,43 %
$\text{Pb}L_{\gamma_1}$	14,765	8,72 %
$\Delta E_{L_{\gamma_1}}$	14,765	8,72 %

Tabelle 4.11: Charakteristische Energien von Blei

Untersuchung eines unbekanntes Materials: Abbildung 4.24 zeigt das Fluoreszenzspektrum eines Schamottsteins, der im Labor für andere Experimente Verwendung fand, und mit verschiedenen Elementen verunreinigt ist. Es ist zu erkennen, dass auch hier eine grobe Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Detektoren besteht. Die Eisenlinie und die Linie von Zirconium kommen sowohl im Spektrum des Halbleiterdetektors als auch in dem des Proportionalzählrohrs vor. Die Energielinie von Zink konnte nur der Halbleiterdetektor aufzeigen. Die gefundenen Energien sind in Tabelle 4.12 aufgelistet. Die Energieauflösung des Proportionalzählrohrs ist leider nicht gut genug um Zink in der Flanke der Eisenlinie sichtbar zu machen.

Röntgenlinie	[keV]	Intensität
$\text{Fe}K_{\alpha_1}$	6,404	21,00 %
$\text{Zn}K_{\alpha_1}$	8,639	28,70 %
$\text{Zr}L_{\alpha_2}$	15,691	21,60 %

Tabelle 4.12: Charakteristische Energien der gefundenen Elemente Fe, Zn und Zr.

Für die ergänzende Analyse bei der Röntgendiffraktometrie ist der Einsatz des Proportionalzählrohrs für die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse nutzbar, wenn man einige Punkte berücksichtigt:

Die Energieauflösung des Proportionalzählrohrs sollte verbessert werden. Der Unterschied von 6 % zu den Angaben des Herstellers sollte zu erreichen sein, dies würde die Energieauflösung um 1/5 verbessern. Mit der Anschaffung einer moderneren und noch besser auf das Proportionalzählrohr abgestimmten Elektronik sollte dies möglich sein. Es wäre auch zu überlegen, ob man die „Pfannkuchenform“ des Proportionalzählrohrs durch ein Proportionalzählrohr anderer Bauform ersetzt. Es gibt Proportionalzählrohre, die eine Energieauflösung für ^{109}Cd von $< 9\%$ haben sollen. [Vac11] Diese werden für den Einsatz im Bereich der ED-RFA, Spektrometrie und Diffraktometrie empfohlen.

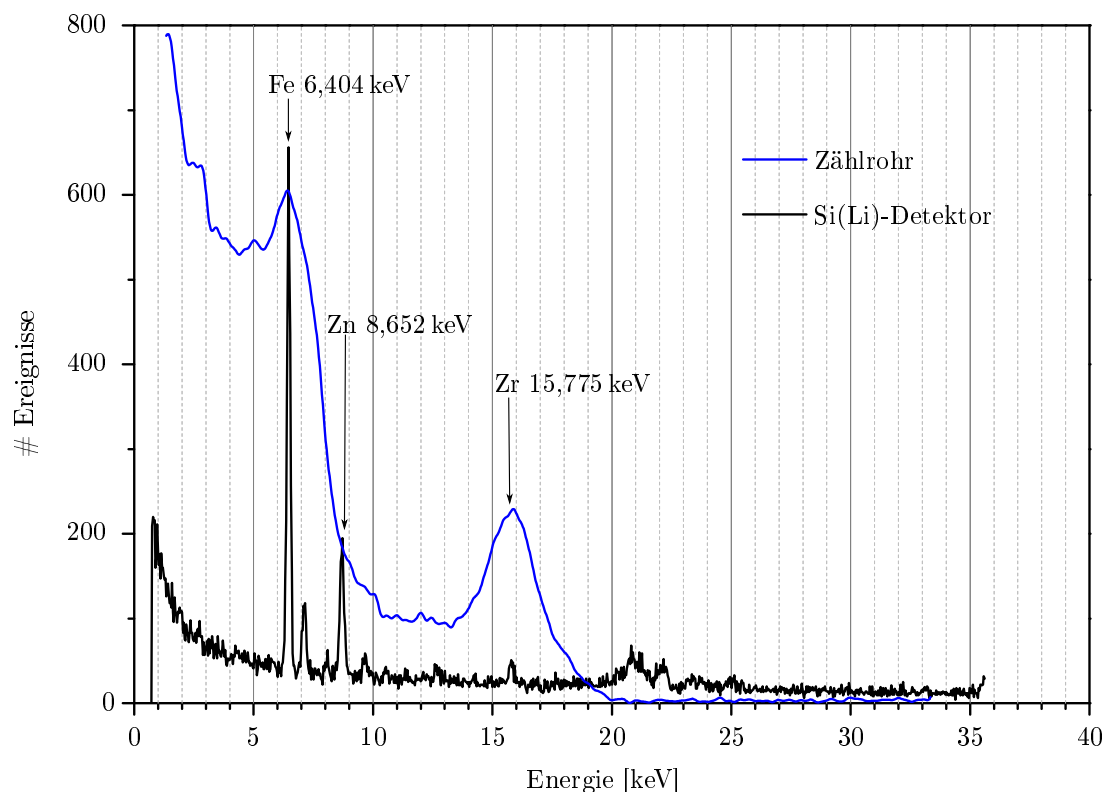


Abbildung 4.24: EDRFA-Spektren eines unbekanntes Materials (Stein) welches mit ^{109}Cd angeregt wurde.

Die Vorteile des Einsatzes eines Proportionalzählrohrs für die ED-RFA ist, dass es auch Verwendung bei der Röntgendiffraktometrie findet und man einen Detektor für zwei Messungen benutzen kann. Ein weiterer Grund ist seine Robustheit gegenüber γ -Strahlung, was für den Einsatz auf Langzeitmissionen im Weltraum von Nutzen ist.

Eine Vereinfachung der Analyse der Spektren bieten Softwareprogramme, die eine automatische Identifizierung vornehmen können. Dies ist aber nur für das Fernziel „Röntgendiffraktometrie in Kombination mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse auf einem erdfernen Solaren Planeten durchzuführen“ von Belang. Der Vorteil einer solchen Software wäre eine sekundenschnelle Identifizierung der analysierten Proben und sogar auch noch eine quantitative Analyse.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit ging es um die Frage ob mit dem verwendeten Proportionalzählrohr energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse betrieben werden kann. Diese Frage fand ihren Ursprung in dem Vorhaben die Röntgendiffraktometrie auf einem erdfernen Planeten unseres Sonnensystems (Jupiter und seinen Monden) zu betreiben. Diese Messungen sollten mit den Informationen die man aus der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse gewinnt, unterstützt werden. Eine Zuordnung von Elementen und ihrer Kristallstruktur wäre dann mit nur einem Detektor möglich.

Es wurde das Verhalten eines speziellen Proportionalzählrohr Typs (Aluminiumfenster und Krypton als Füllgas) untersucht. Die Untersuchung sollte Antwort geben ob mit diesem Zählrohr eine energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse möglich ist oder nicht. Das Fazit ist, nach eingehenden Untersuchung des Proportionalzählrohrs und einem möglichen Aufbau für die Röntgenfluoreszenzanalyse, dass die ED-RFA mit einem Kryptonbefülltem Zählrohr möglich ist.

Die Begrenzung der Betriebszeit und der Einsatz eines Kollimators zeigten eine Verbesserung für das Energieauflösungsvermögen des Zählrohrs. Mit einer Röntgenquelle deren Aktivität hoch genug ist, spricht nichts gegen eine kurze Messzeit und den Einsatz eines Kollimators.

Die Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse ist mit diesem Proportionalzählrohr möglich. Sie besitzt zwar nicht die Energieauflösung eines heutzutage gebräuchlichen Halbleiterdetektors (3%), sondern nur eine Energieauflösung von 20%. Eine andere Bauform des Proportionalzählrohrs könnte jedoch eine Verbesserung bewirken, da es Zählrohre gibt, von denen der Hersteller eine Energieauflösung von $<9\%$ verspricht. Der Einsatz eines solchen würde den Unterschied in der Energieauflösung gegenüber dem benutzten mehr als verdoppeln. Die Energieauflösung wäre dann zwar immer noch dreimal schlechter als bei einem Halbleiterdetektor. Der spezielle Einsatzort (Erdfernen Planeten unseres Sonnensystems) für die Messung von Röntgenspektren macht aber den Einsatz eines Halbleiterdetektors unmöglich.

Wenn also die Energieauflösung stark verbessert werden kann, so ist die Identifizierung der detektierten Elemente um einiges leichter. Eine zusätzliche Vereinfachung der Analyse der Spektren bieten Softwareprogramme die eine automatische Identifizierung vornehmen können. Dies ist aber nur für das Fernziel, „Röntgendiffraktometrie in Kombination mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse auf einem Erdfernen Solaren Planeten durchzuführen“, von belang. Diese Arbeit stellt nur einen kleinen Teil in der Überlegung

für die Durchführung dies Projektes dar und kam auch ohne diese Software aus.

Literaturverzeichnis

- [Brö85] BRÖCKER, BERNHARD: *dtv-Atlas zur Atomphysik*. deutscher Taschenbuch Verlag, München, 1985.
- [CEF11] CHU, S.Y.F., L.P. EKSTRÖM und R.B. FIRESTONE: *Table of Radioactive Isotopes*. <http://nucleardata.nuclear.lu.se/NuclearData/toi/>, 05.09.2011.
- [HHW95] HAHN-WEINHEIMER, PAULA, HIRNER, ALFRED und WEBER-DIEFENBACH, KLAUS: *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden: Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften*. Analytische Chemie. Vieweg, Braunschweig, 1995.
- [HW00] HAKEN, HERMANN und WOLF, HANS CHRISTOPH: *Atom- und Quantenphysik*. Springer, Berlin, 2000.
- [Inc09] INC., AMPTEK: *MP1 XRF Mounting Plate for use with XR100/X-123 and Mini-X X-Ray Tube*, 07.01.2009.
- [Leo94] LEO, WILLIAM R.: *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experimentes*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994.
- [NB11a] NATIONAL NUCLEAR DATA CENTER and BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY: *Decay Radiation Search*, 05.09.2011.
- [NB11b] NATIONAL NUCLEAR DATA CENTER and BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY: *Decay Scheme*, 05.09.2011.
- [Orta] ORTEC: *142PC Preamplifier*. Ortec.
- [Ortb] ORTEC: *855 Dual Amplifier*. Ortec.
- [Ortc] ORTEC: *Amplifier Selection Guides*. Ortec.
- [Ortd] ORTEC: *AN34 Experiment 11*. Ortec.
- [Orte] ORTEC: *Preamplifier Selektion Guides*. Ortec.
- [PP05] PROF. DR. D. WINKLMAIR und PROF. DR. A. VASS: *Instrumentelle Analytik*, <http://www.winklmair.de/>, Hochschule München, 2011.09.05.
- [SJ96] SKOOG, D. A. und LEARY J. J.: *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.

- [SL77] SPATZ, R. und LIESER, K. H.: *Kritischer Vergleich des Meßbereichs und der Nachweisgrenzen für die energiedisperse Röntgenfluoreszenzanalyse mit Röhrenanregung (Sekundärtarget) und mit Radionuklidanregung (Cd-109 und Am-241) am Beispiel von Pulverschüttproben auf Kieselgelbasis*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 288:267–272, 1977. 10.1007/BF00539393.
- [Vac] VACUTEc: *Gasgefüllte Strahlungsdetektoren*. VacuTec Meßtechnik GmbH.
- [Vac11] VACUTEc MESSTECHNIK GMBH: *Proportional-Zählrohr 70 055*. Dornblühstraße 14 D -01277 Dresden Germany, 05.09.2011.

Danksagung

Hier an dieser Stelle sei den Menschen gedankt, die mir die Möglichkeit gaben diese Arbeit überhaupt erst anzufertigen.

Zuerst gilt mein Dank Herrn Privatdozent Dr. Reiner Vianden. Für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Bei Prof. Dr. Kai-Thomas Brinkmann bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferat.

Mein Dank gilt auch der Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima. Für Fragen und ideenreichen Anregungen ist immer Zeit gewesen. Jedem Mitglied der Arbeitsgruppe Vianden, einschließlich der Ehemaligen, danke ich ausnahmslos für ein unterhaltsames, abwechslungsreiches letztes Jahr.

