4 Optimierung der EDRFA

Die Optimierung der EDRFA-Anlage wurde in fünf Bereiche unterteilt. Die ersten drei Bereiche beinhalten die Optimierung der Anregungsbedingungen (z.B. Hochspannung, Stromstärke, Filter), die Optimierung der Probenposition (z.B. muß die Verpackung entweder direkt oder versetzt vor der EDRFA-Meßöffnung stehen) und die Überprüfung der Anlagenstabilität. Danach mußten die Auswerteelektronik und –software optimiert werden, wobei die Frage im Vordergrund stand, ob die Spektren vor ihrer Interpretation zu bearbeiten waren (Glättung und Ableitung der Spektren). Die Optimierung der Meßzeit für den späteren Routinebetrieb ist im fünften Bereich Gegenstand der Untersuchungen.

4.1 Optimierung der EDRFA-Anregungsbedingungen

In der Literatur werden verschiedene Strategien zur Optimierung einer EDRFA beschrieben. Die Optimierung der Anregungsbedingung mit Hilfe von Filtern und Sekundärtargets ist hauptsächlich untersucht[125,126,127].

Die Optimierung der Anregungsbedingungen erfolgte in zwei Schritten: Zuerst wurde die Verwendung unterschiedlicher Primärstrahlfiltermaterialien untersucht. Anschließend wurden die Röntgenröhrenhochspannung, -stromstärke, Primärstrahlfilterdicke und Detektorblendenöffnung optimiert. Ziel war eine optimale Anregung der Elementlinien im Energiebereich von 4 bis 40 keV.

Das EDRFA-Datenerfassungsprogramm MCDWIN® wurde herstellerseitig so eingestellt, daß es 4096 Kanäle (entspricht 40,96 keV) erfassen kann. Mit diesem Programm lassen sich beliebige Fenster (Region Of Interest = ROI) setzen, in denen der ausgewählte Spektralbereich integriert wird[128]. Die Integration beruht auf der Annahme, daß die Peaks einer Gauß-Verteilung unterliegen. Die Annäherung an die gaußverteilte Peakfläche erfolgt unter Berücksichtigung der kleinsten Fehlerquadrate. Dadurch werden die Peakposition, Peakhalbwertsbreite (aus dem Englischen: Full Width at Half Maximum = FWHM) und die Peakfläche errechnet. Die vom Programm dargestellte Nettozählrate der Peakfläche basiert auf dem gemittelten Untergrund am ROI-Anfang und –Ende (jeweils 5 Kanäle). Dieser Untergrund wird von der Bruttozählrate der ROI-Fläche abgezogen. Die Darstellung der Netto- und Bruttozählrate im Auswerteprogramm ist getrennt.

Die folgenden Versuche wurden, falls nicht anders beschrieben, mit den Verbindungen $K_2Cr_2O_7$, $Cd(CH_3COO)_2x2H_2O$ und $Ba(OH)_2$ in weißen PE-Verpackungen (konstante Probenposition, Messung durch die Verpackungsvorderseite, d.h. Messung durch die Mitte des Substanzetiketts) und bei einer Meßzeit von 30 s durchgeführt. Das Substanzetikett hat keinen Einfluß in Form von störenden Fluoreszenzlinien im EDRFA-Spektrum.

4.1.1 Auswahl des Filtermaterials

Für die Auswahl des Primärstrahlfiltermaterials standen die Filtermaterialien Cu (Dicke: 0,12 mm), Mo (Dicke: 0,1 mm) und Ag (Dicke: 0,12 mm) zur Verfügung. Der Cu-Filter reduziert den Streuuntergrund im Energiebereich von 8 bis 17 keV, der Mo-Filter reduziert den Streuuntergrund von 6 bis 12 und von 20 bis 25 keV. Der Ag-Filter reduziert den Untergrund von 6 bis 15 keV. Durch den Vergleich der drei Filtermaterialien war herauszufinden, welcher Filter sich für die Anregung der Elemente über den gesamten Energiebereich von 4 bis 40 keV am besten eignete, welches Material das niedrigste Bremskontinuum und einen gut ausgeprägten Compton- und Rayleigh-Streubereich für die spätere multivariate, statistische Auswertung der Spektren ergibt. Am Bsp. von $K_2Cr_2O_7$ in einer weißen 452 ml PE-Verpackung wurden die EDRFA-Spektren in Abhängigkeit von den drei Filtermaterialien aufgenommen (Abb. 4.1).

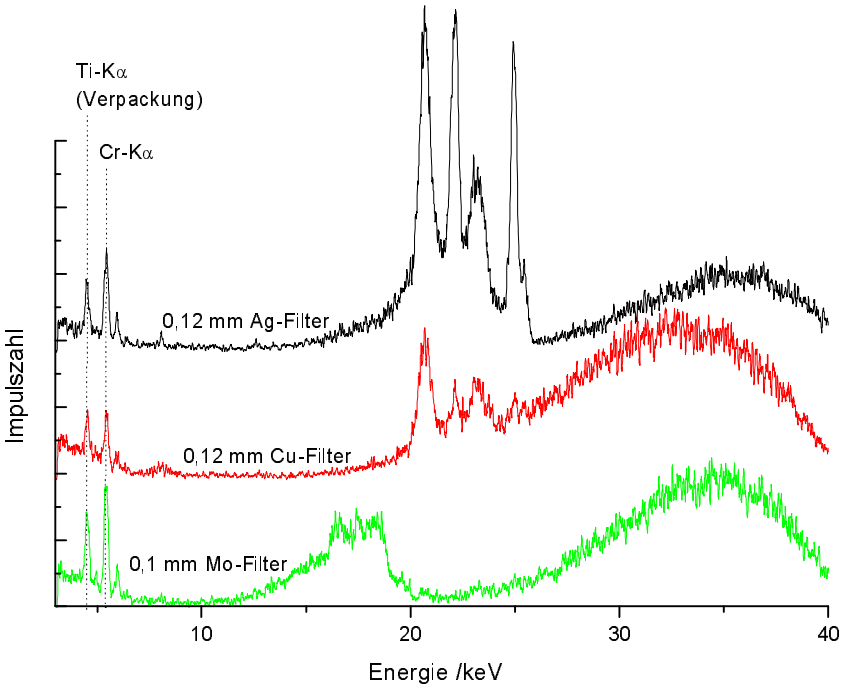


Abb. 4.1 EDRFA-Spektrum von $K_2Cr_2O_7$ in einer PE-Verpackung (weiß, 452 ml) in Abhängigkeit von unterschiedlichen Filtermaterialien (0,12 mm Ag, 0,1 mm Mo, 0,12 mm Cu), Meßbedingungen: 45 kV, 2 mA, 3 mm Detektorblendenöffnung, Meßzeit: 30 s

Bei Verwendung der Ag- und Mo-Filter wurde die Cr-Kα-Linie im Vergleich zum Cu-Filter am besten angeregt. Die Zählrate des Bremskontinuums (Energiebereich: 26 bis 41 keV) war beim Einsatz des Ag-Filters im Vergleich zu den anderen beiden Filtermaterialien gering. Der Mo-Filter bewirkte eine Verschiebung der Streustrahlung zu niedrigen Energien. Die Fluoreszenzlinien der häufiger als Mo auftretenden Elemente Sr, Y, Zr und Nb liegen im Vergleich zur Messung mit einem Ag-Filter im Streuuntergrund des Mo-Filters. Der Streubereich war bei Verwendung des Ag-Filters gut ausgeprägt und somit für die spätere multivariate, statistische Bearbeitung im Vergleich zu den anderen zwei Filtermaterialien geeignet. Die weiteren Messungen wurden mit einem Primärstrahlfilter aus Ag durchgeführt.

4.1.2 Optimierung der Anregungsbedingungen

Die Röntgenfluoreszenzlinien der K-Übergänge (K-Linien) der Elemente im OZ-Bereich von 43 bis 60 werden bei der gewählten Anordnung im wesentlichen über das Bremskontinuum angeregt. Neodym (Nd) mit einer Absorptionskante von 43,57 keV ist das schwerste Element, dessen K-Linien mit der Ag-Röntgenröhre angeregt werden können. Die Anregungsenergie muß somit größer als 43,57 keV sein (bei geringeren Energien wird das Nd nicht angeregt). Mit abnehmenden OZ, z.B. Cr, Fe und Ni verschlechtert sich die Anregungswahrscheinlichkeit bei großen Röhrenhochspannungen beträchtlich. Hohe Röhrenhochspannungen und hohe Röhrenstromstärken wirken sich negativ auf die Lebensdauer der Röhre aus. Es ergeben sich die Forderungen:

- Anregung der K-Linien der Elemente im OZ-Bereich von 43 bis 60 über das Bremskontinuum und
- die Röhrenhochspannung soll im Bereich zwischen 45 und 50 kV liegen.

Die Optimierungsversuche wurden bei einer festen Meßzeit von 30 s durchgeführt. Die Zeitvorgabe sollte so nah wie möglich an der später vorgesehenen Meßzeit ($\leq$ 30 s) liegen. Als Primärstrahlfiltermaterial wurde Ag gewählt. Die zu optimierenden Parameter sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tabelle 4.1 Für die Optimierung der Anregungsbedingung zu variierende Parameter

Parameter	Variationsbreite und -schritte			
Röhrenhochspannung	45 kV	47 kV	48 kV	
Röhrenstromstärke	2 mA	3 mA	4 mA	
Ag-Primärstrahlfilterdicke	0,06 mm	0,12 mm	0,18 mm	0,24mm
Detektorblendenöffnung	2 mm	3 mm	4mm	5mm

Durch Variation von vier Geräteparametern ergab sich eine vierdimensionale Matrix, die sich graphisch nicht darstellen ließ. Dieses Problem war durch Verwendung von zwei neuen Beurteilungskriterien lösbar. Die Qualität eines Signals (Peak) und somit die Spektrenqualität läßt sich durch die Peakhalbwertsbreite (FWHM) und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N-Verhältnis) beschreiben. Die FWHM ist ein Maß für die Peakauflösung. Eine kleine FWHM bedeutet eine gute Peak- bzw. Signalauflösung. Das S/N-Verhältnis ist der Quotient aus der Nettopeakfläche (Signal, S) und dem Peakuntergrund (Noise, N). Ein großes S/N-Verhältnis beschreibt eine große Signalintensität bei niedrigem Untergrund und ist für die Zuordnung und für die Auswertung von Vorteil. Die FWHM, Netto- und Gesamtpeakfläche wurden über das Datenerfassungsprogramm MCDWIN® berechnet.

Werden die beiden voneinander unabhängigen Beurteilungskriterien verwendet, muß eine gute Peakqualität vorliegen, wenn die FWHM niedrig und das S/N-Verhältnis groß ist. Die Forderung nach einer guten Peakqualität ist besonders wichtig für den unteren (4 bis 15 keV, viele Peaküberlagerungen) und mittleren Energiebereich (15 bis 26 keV, Compton- und Rayleigh-Streubereich).

Für die Elemente Cr als Vertreter des unteren Energiebereichs von 4 bis 15 keV (Abb. 4.2), Cd als Vertreter für den mittleren Energiebereich von 15 bis 26 keV (Abb. 4.3) und Ba als Vertreter für den hohen Energiebereich von 26 bis 40 keV (Abb. 4.4) sind die voneinander unabhängigen Kriterien FWHM (x-Achse) und das S/N-Verhältnis (y-Achse) in einem Koordinatensystem (x-Koordinatengrenzen: kleinste und größte FWHM des jeweiligen Elements, y-Koordinatengrenzen: kleinstes und größtes S/N-Verhältnis des jeweiligen Elements) gegeneinander aufgetragen. Das Koordinatensystem wird in vier Quadranten aufgeteilt (Hälfte des Abstands zwischen der kleinsten und größten Koordinationsgrenze).

Die Forderung nach einer guten Anregungsbedingung ist erfüllt, wenn in einem Diagramm mit den Variablen S/N-Verhältnis und FWHM mit den Parametern Hochspannung, Stromstärke, Durchmesser des Primärstrahlfilters und der Detektorblende für alle drei Elemente die Punkte, die die Anregungsbedingung charakterisieren, im oberen linken Quadranten liegen (in den drei Abb. markiert und beschriftet). Aus den drei Abbildungen ergeben sich zwei Parameterkombinationen, die die Peakqualitätskriterien erfüllen. Das sind die in Tabelle 4.2 dargestellten Anregungsbedingungen.

Die Anregungsbedingungen "1" und "2" (s. Tabelle 4.2) werden auf ihre Eignung an den Elementen Zn, Sr, Mo und Bi in einer PE-Verpackung überprüft. Am Beispiel von Zn, Sr, Mo und Bi sind die Lagen der Anregungsbedingungen für diese vier ausgewählten Elemente in dem durch die FWHM und dem S/N-Verhältnis aufgespannten Koordinatensystem in Abb. 4.5 ge-

zeigt. Für diese Elemente wird die Forderung nach geringer FWHM und großem S/N-Verhältnis durch Anregungsbedingung "1" besser als durch Anregungsbedingung "2" erfüllt.

Tabelle 4.2 Aus den Abb. 4.2, Abb. 4.3, Abb. 4.4 für die Elemente Cr, Cd und Ba ermittelten gemeinsamen Anregungsbedingungen

	Anregungsbedingung 1	Anregungsbedingung 2
Hochspannung	45 kV	45 kV
Stromstärke	2 mA	2 mA
Ag-Primärstrahlfilter	0,12 mm	0,18 mm
Detektorblende	3 mm	5 mm

Die Anregungsbedingung 1 (Röhrenhochspannung: 45 kV, Röhrenstromstärke: 2 mA, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblendenöffnung) wurde somit aus den bisherigen Ergebnissen für die weiteren Versuche und den späteren Routinebetrieb ausgewählt.

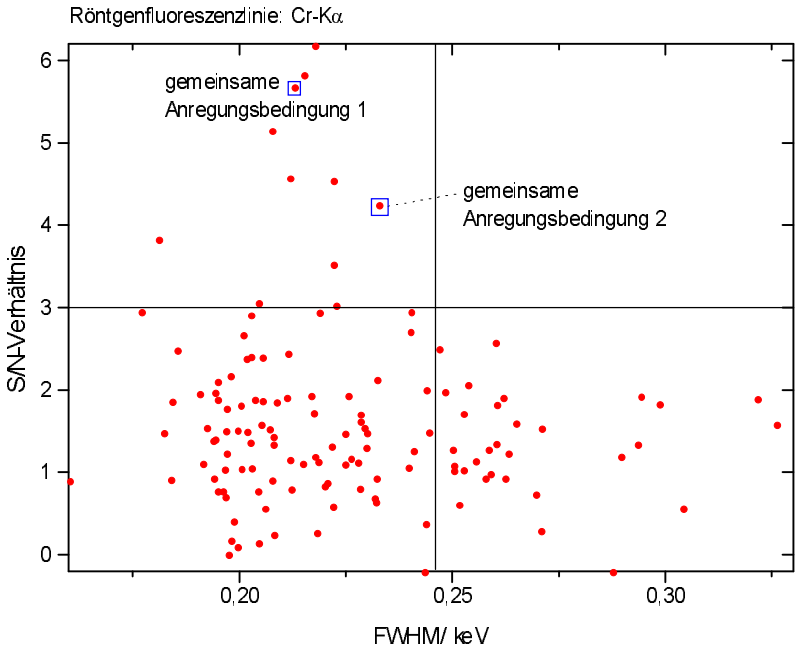


Abb. 4.2 Auftragung der als Punkte dargestellten Anregungsbedingungen für das Element Cr in dem Qualitätskoordinatensystem (x-Achse: FWHM, Grenzen: kleinste und größte FWHM; y-Achse: S/N-Verhältnis, Grenzen: kleinstes und größtes S/N-Verhältnis).

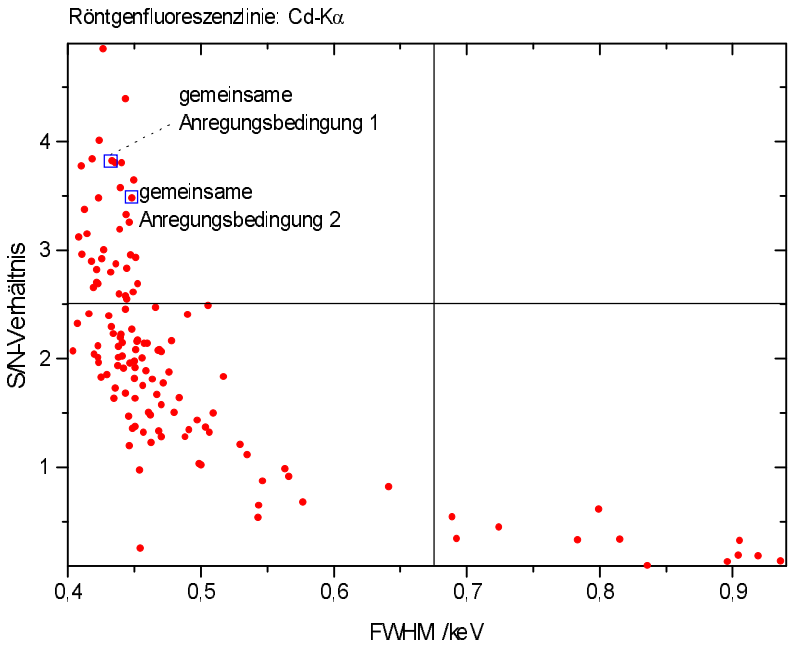


Abb. 4.3 Auftragung der als Punkte dargestellten Anregungsbedingungen für das Element Cd in dem Qualitätskoordinatensystem (x-Achse: FWHM, Grenzen: kleinste und größte FWHM; y-Achse: S/N-Verhältnis, Grenzen: kleinstes und größtes S/N-Verhältnis).

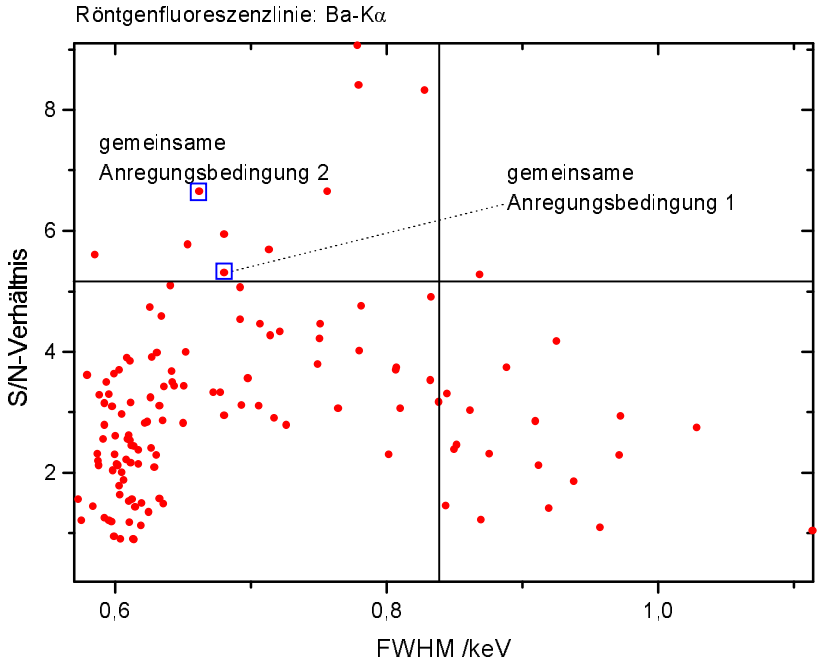


Abb. 4.4 Auftragung der als Punkte dargestellten Anregungsbedingungen für das Element Ba in dem Qualitätskoordinatensystem (x-Achse: FWHM, Grenzen: kleinste und größte FWHM; y-Achse: S/N-Verhältnis, Grenzen: kleinstes und größtes S/N-Verhältnis).

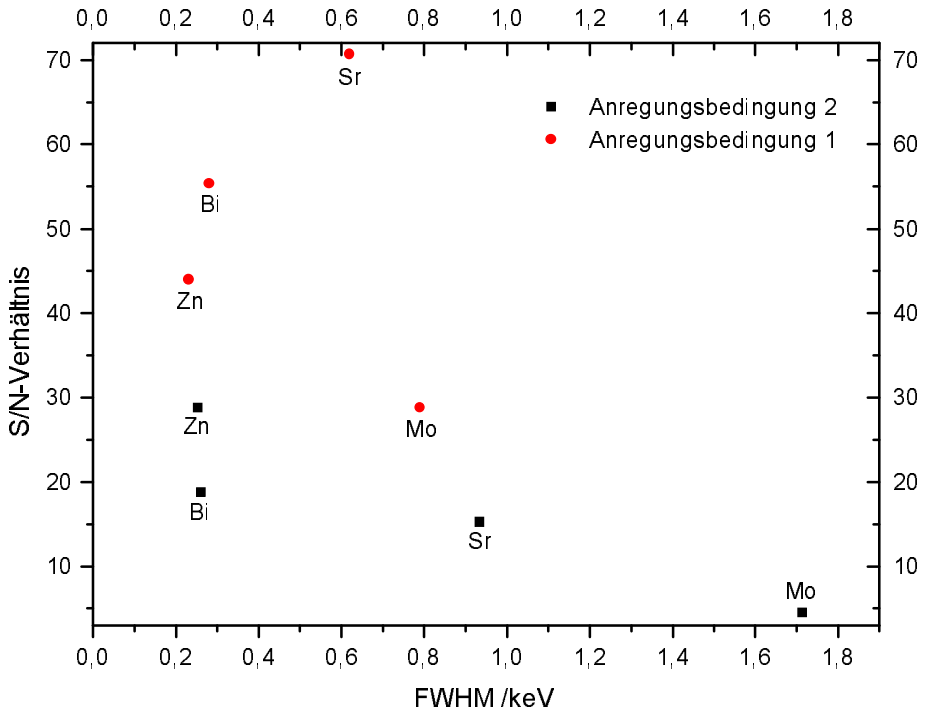


Abb. 4.5 Auftragung des S/N-Verhältnis und FWHM für die Elemente Zn, Sr, Mo und Bi (in einer PE-Verpackung) bei den zwei Anregungsbedingungen aus Tabelle 4.2 in dem Qualitätskoordinatensystem (x-Achse: FWHM, Grenzen: kleinste und größte FWHM; y-Achse: S/N-Verhältnis, Grenzen: kleinstes und größtes S/N-Verhältnis). Meßzeit: 30 s

4.2 Optimierung der Probenposition

Die Probenposition ist ein wichtiger Parameter zur Erzielung hochwertiger Ergebnisse. Der Abstand zwischen Probe (= Verpackung) und Detektor verändert sich, wenn die Probenposition vor der EDRFA-Meßöffnung variiert wird (Abb. 4.6). Als Grundlage der Berechnungen wurde der Abstand der Innenseite der runden Verpackung zu dem Detektorfenster gewählt (Annahme: 5 mm Wanddicke, z.B. bei Glasverpackungen).

Am Beispiel der in Tabelle 4.3 aufgeführten Substanzen wurde der Einfluß der Probenposition in den Grenzen des in Abb. 4.7 dargestellten Koordinatensystems untersucht. Ein großes S/N-Verhältnis ist ein positives Beurteilungsmaß für die Probenposition vor der EDRFA-Meßöffnung. Die Positionierung der Verpackung erfolgte in 5 mm-Schritten entlang der x- und y-Achse.

Tabelle 4.3 Substanz- und Verpackungsdaten für die Probenpositionierungsuntersuchungen (Form und Seitenlänge beziehen sich auf den Verpackungsboden).

Substanz:	Verpackung:	Farbe:	Form:	Seitenlänge:	Inhalt:
$K_2Cr_2O_7$	PE	weiß	eckig	7 cm	452 ml
MoS_2	Glas	braun	rund	8 cm	560 ml

In Abb. 4.8 und Abb. 4.9 sind für die in Tabelle 4.3 beschriebenen Substanzen das S/N-Verhältnis in Abhängigkeit von den Probenpositionskoordinaten dargestellt. Pro Koordinatenpunkt wurden jeweils 5 Messungen zur statistischen Absicherung durchgeführt. Die Mitte des Substanzetiketts der Verpackung wurde als Orientierung für die Ausrichtung zur EDRFA-Meßöffnung ausgewählt. Eine andere Probenposition, z.B. die Rückseite der Verpackung ist aufgrund des sich dort befindlichen Barcode-Etiketts nicht geeignet. Das Barcode-Etikett enthält mit Ca, Ti und Zr das EDRFA-Substanzspektrum störende Elemente.

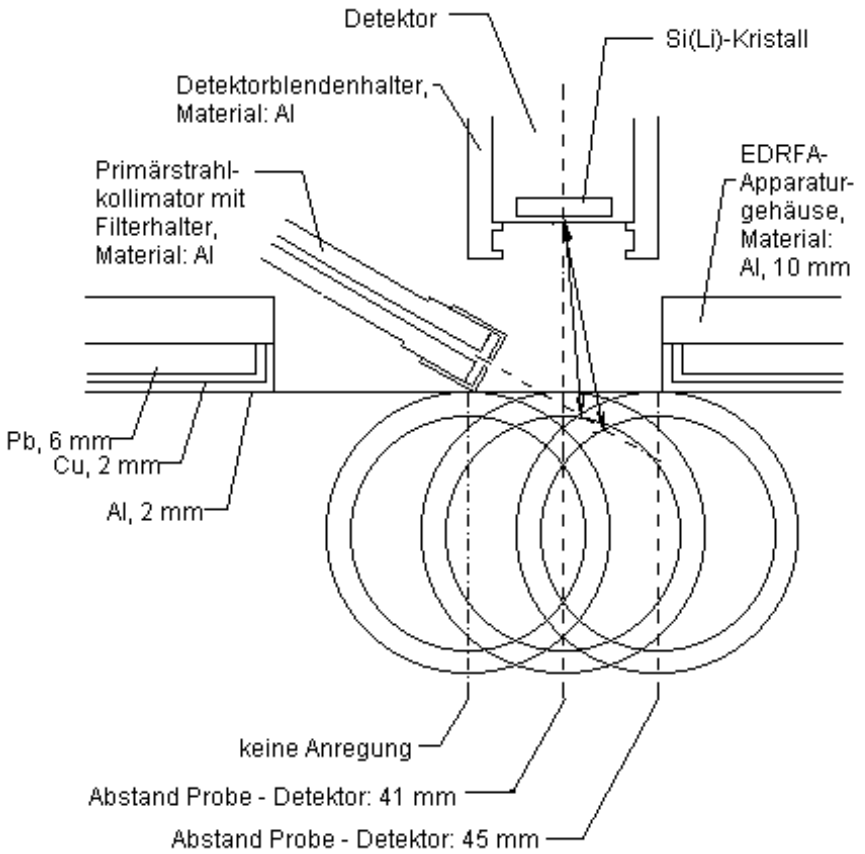


Abb. 4.6 Einfluß der Probenposition auf den Abstand zwischen Probe, Detektor und Anregung am Beispiel einer runden Verpackung, Wandstärke: 5 mm (Teilausschnitt aus der Übersichts-Abb. 3.9)

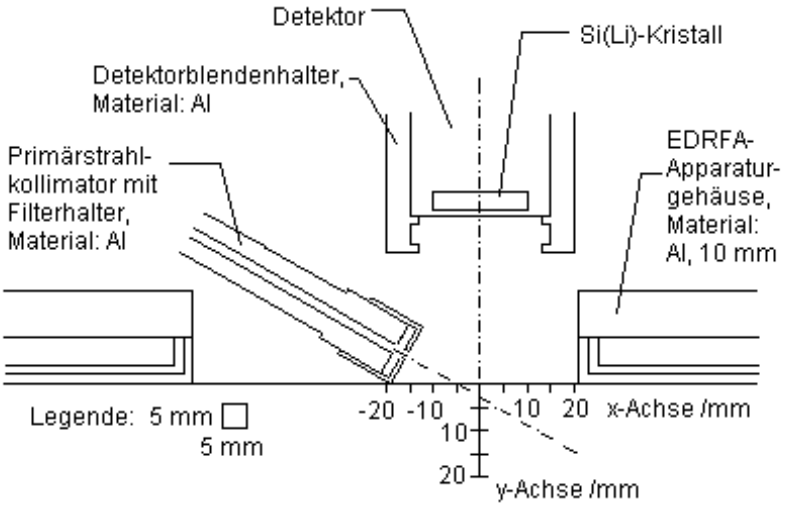


Abb. 4.7 EDRFA-Meßgeometrie und Koordinatensystem für Probenpositionierung (Teilausschnitt aus der Übersichts-Abb. 3.9)

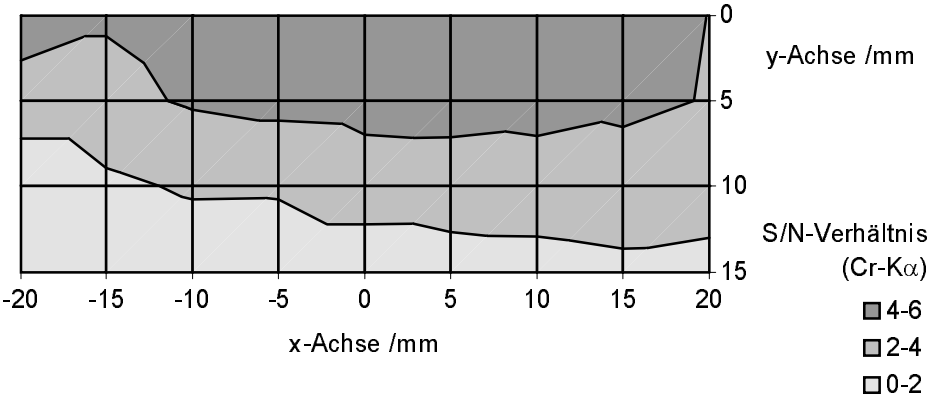


Abb. 4.8 S/N-Verhältnis der Cr-Kα-Linie in Abhängigkeit von der Probenposition vor der EDRFA-Meßöffnung. (Verbindung: $K_2Cr_2O_7$, Verpackung: PE, weiß, eckig, Seitenlänge: 7 cm, Inhalt: 452 ml)

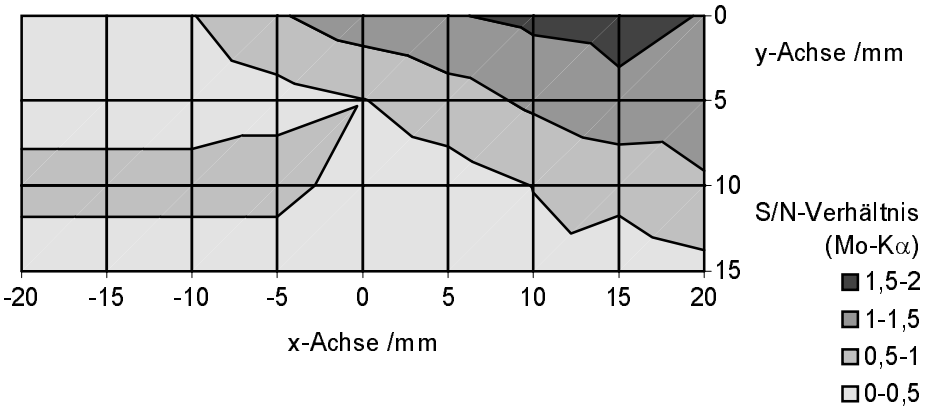


Abb. 4.9 S/N-Verhältnis der Mo-Kα-Linie in Abhängigkeit von der Probenposition vor der EDRFA-Meßöffnung. (Verbindung: MoS_2, Verpackung: Glas, braun, rund, Seitenlänge: 8 cm, Inhalt: 560 ml)

Aus den Abb. 4.8 und Abb. 4.9 ist ersichtlich, daß das S/N-Verhältnis zu den Koordinaten -20/15, d.h. zum Primärstrahlkollimator hin, abnimmt. Eine Detektion der Elementlinien von Cr und Mo durch die Verpackung ist in dieser Probenposition aufgrund der fehlenden Elementanregung nicht möglich (zum Vergleich Abb. 4.6 und Abb. 4.9). Das S/N-Verhältnis verringert sich mit zunehmenden y-Werten und ist elementunabhängig (Abb. 4.8 und Abb. 4.9). Das S/N-Verhältnis für Cr in der eckigen PE-Verpackung ist im Koordinatenbereich von 0/0 (Mittelpunkt des Detektors) bis 10/0 am besten. Hingegen ist das S/N-Verhältnis von Mo in der runden Glasverpackung bei den Koordinaten 15/0 am besten.

Eine optimale Anregung der Röntgenfluoreszenzlinien wurde durch Verschieben der Verpakkung nach rechts aus dem Ursprung des Koordinatensystems erreicht. Darauf aufbauend wurden die weiteren Messungen bei der aus diesen Versuchen ermittelten Probenposition (aus 5/0 für PE-Verpackungen und 15/0 für Glasverpackungen) von 10/0 (s. Abb. 4.7) durchgeführt.

4.3 Stabilitätsüberprüfung der optimierten EDRFA-Anlage

Der fehlerfreie Einsatz der EDRFA (Stabilität des Hochspannungsgenerators, der Röntgenröhre, des Detektors und seiner Elektronik) muß überprüft werden, um im Routinebetrieb einen störungsfreien Einsatz der Anlage garantieren zu können[129,130,131]. Die Überprüfung teilt sich in die folgenden Schritte auf:

- Erstellen einer Meßreihe in einem Zeitintervall (mindestens 12 Meßwerte),
- Bestimmung des Mittelwerts, Warnwertes (2s) und Kontrollwertes (3s),
- Auftragung der Meßreihe in einer Regelkarte, in der Mittel-, Kontroll- und Warnwert als Grenzen vorgegeben sind und
- Wiederholung der Stabilitätsmessung.

Die Stabilität des Detektors und der Impulsverarbeitungselektronik wurde anhand der Peakposition (manuelle Berechnung des Peakmaximums mit Cursor in der Spektrenerfassungssoftware) und der FWHM (Integrationsgrenzen setzen, Berechnung über Gaußalgorithmus) bestimmt. Die Stabilitätsüberprüfung der Röhre und des Hochspannungsgenerators erfolgte über die Peakflächenberechnung der Kalibrationsstandards Ti-Blech, Sn-Blech (99% Sn, 1% Pb) und $Ce(SO_4)_2x4H_2O$ in PE ebenfalls nach Setzen des Integrationsfensters mit dem Gaußalgorithmus. Das Integrationsfenster wurde für jeden Peak nach jeder Messung individuell neu gesetzt. Die Meßdauer der Stabilitätsmessung betrug 30 s und zeigte für die vier Elemente die gleiche Tendenz. Am Beispiel des Ti werden die Ergebnisse diskutiert.

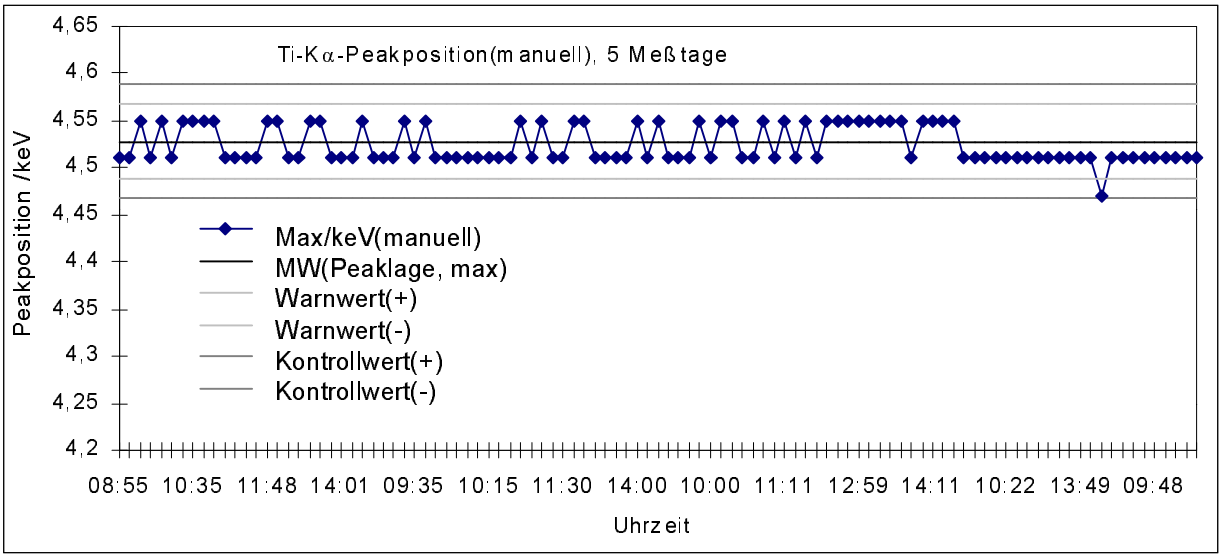
In Abb. 4.10 ist am Bsp. des Ti-Kα-Peaks der Verlauf von Peakposition, FWHM und Peakfläche in der Regelkarte an fünf Meßtagen dargestellt. Die Peakposition ist innerhalb der Warnwerte stabil (Abb. 4.10 obere Regelkarte für die Peakposition). Die Peakposition schwankt um $\pm$1 Kanal, was einer Energieschwankung von ca. $\pm$0,04 keV entspricht. Die Peakhalbwertsbreite lag ab dem 2. Meßtag teilweise außerhalb des Kontrollbereichs (Abb. 4.10 mittlere Regelkarte für die FWHM). Als Maßnahme erfolgte der Einbau einer 15 W Heizung oberhalb des Detektorvorverstärkers, um mögliche Kondenswasserbildung im Vorverstärker zu vermeiden. Die Peakfläche schwankte sehr stark (Abb. 4.10 untere Regelkarte für die Peakfläche).

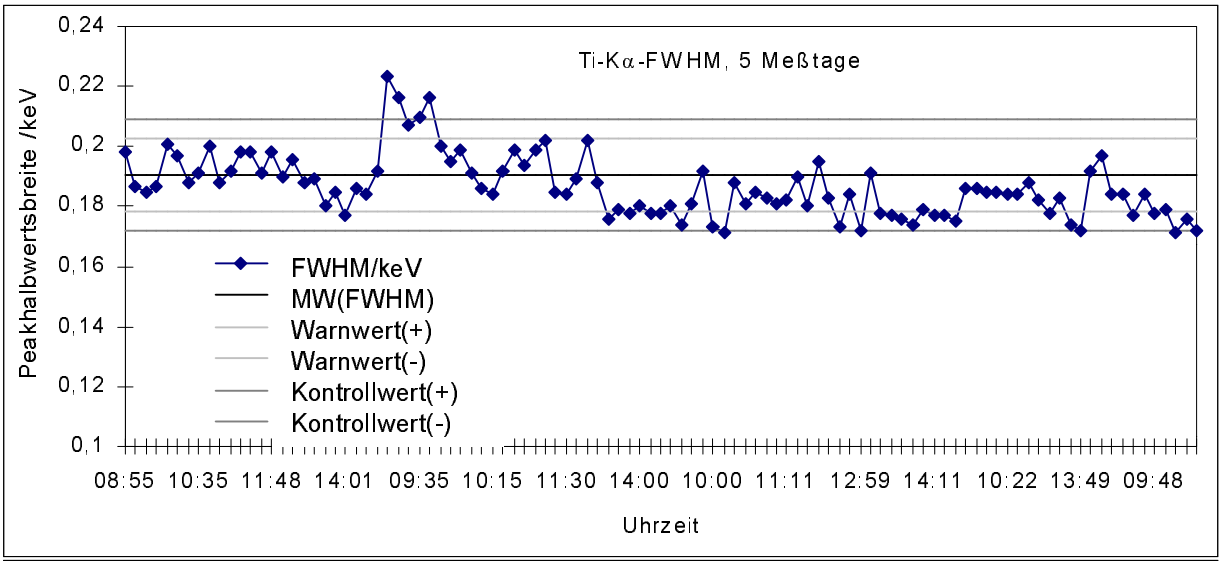
In Abb. 4.11 sind die Ti-Kα-Peakposition, -Peakhalbwertsbreite und -Peakfläche für drei Meßtage nach Einbau der 15 W-Heizung über dem Detektorvorverstärker in der Regelkarte aufgetragen. Die Ti-Kα-Peakposition war innerhalb der Warnwerte weiterhin stabil (Abb. 4.11 obere Regelkarte). Über einen stabileren Verlauf der Peakhalbwertsbreite im Vergleich zur ersten Meßreihe konnte keine Aussage getroffen werden (Abb. 4.11 mittlere Regelkarte). Der Verlauf der Peakfläche schwankte weiterhin sehr stark (Abb. 4.11 untere Regelkarte). Als Gegenmaßnahme erfolgte die Erhöhung des Röhrenstroms von 2 auf 4 mA, um eine mögliche Stromin-stabilität, die bei zu geringen Stromstärken auftreten kann, auszuschließen.

Die Ergebnisse der dreitägigen Meßreihe nach Erhöhung des Röhrenstroms sind in Abb. 4.12 abgebildet. Die Ti-Kα-Peakposition (Abb. 4.12 obere Regelkarte) und die FWHM (Abb. 4.12 mittlere Regelkarte) sind innerhalb der Warnwerte weiterhin stabil. Die Schwankungen der Peakfläche (Abb. 4.12 untere Regelkarte) waren deutlich kleiner. Der Sprung während der Messung am 3. Meßtag war auf ein einzelnes Ereignis (Kontaktschwierigkeiten am Detektorvorverstärkerkabel) zurückzuführen.

Die neue Meßbedingung (Erhöhung der Stromstärke von 2 auf 4 mA) mußte hinsichtlich ihrer Anwendung auf alle Elemente überprüft werden. Dies erfolgte mit MoS_2-Pulver in einer PE-Verpackung bei den Röhrenstromstärken 2 mA, 3 mA und 4 mA (Meßzeit: 30 s). In Abb. 4.13 ist die Mo-Kα-Peakfläche für die drei Stromstärken bei dem bisherigen Primärstrahlkollimator (Durchmesser: 3 mm) dargestellt (hellgraue Balken). Mit größer werdendem Röhrenstrom nimmt die Mo-Kα-Peakfläche ab. Das ist ein Zeichen für die Überlastung des Detektors, der nicht alle Impulse verarbeiten kann.

Durch Reduzierung des Primärstrahlkollimatordurchmessers von 3 auf 2 mm und Verringerung der Zeitkonstante des Detektorverstärkers von 8 auf 2 µs wurde das Problem gelöst. Die Forderung der zunehmenden Peakfläche bei ansteigendem Röhrenstrom konnte realisiert werden (s. Abb. 4.13, dunkelgraue Balken).





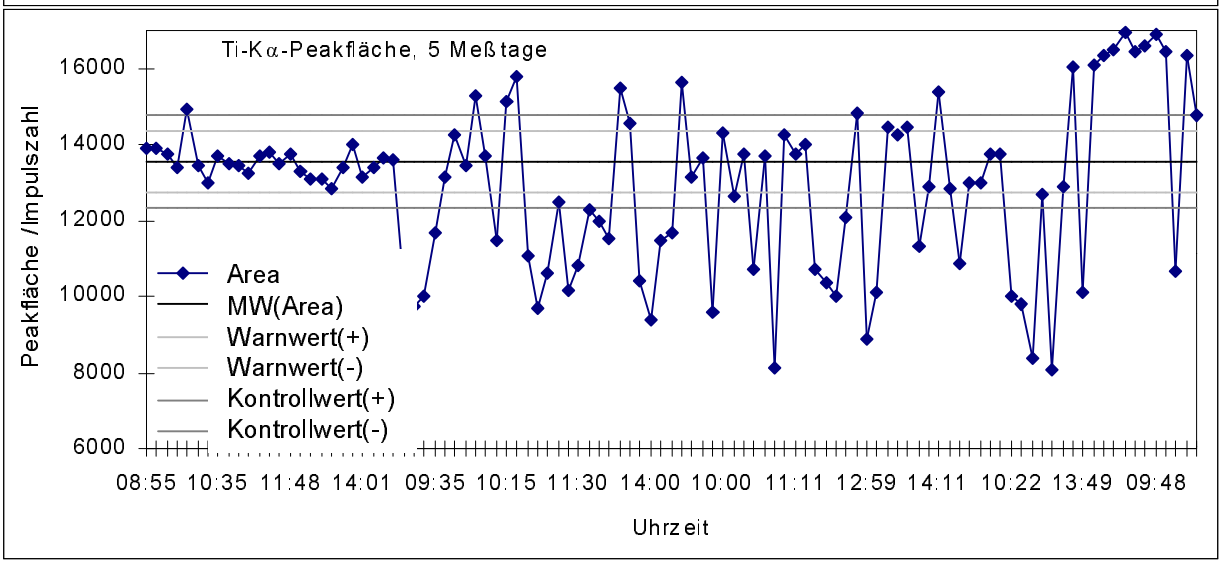


Abb. 4.10 Darstellung der Peakposition (Oben), FWHM (Mitte) und Peakfläche (Unten) der Ti-Kα-Linie in einer Regelkarte für fünf Meßtage

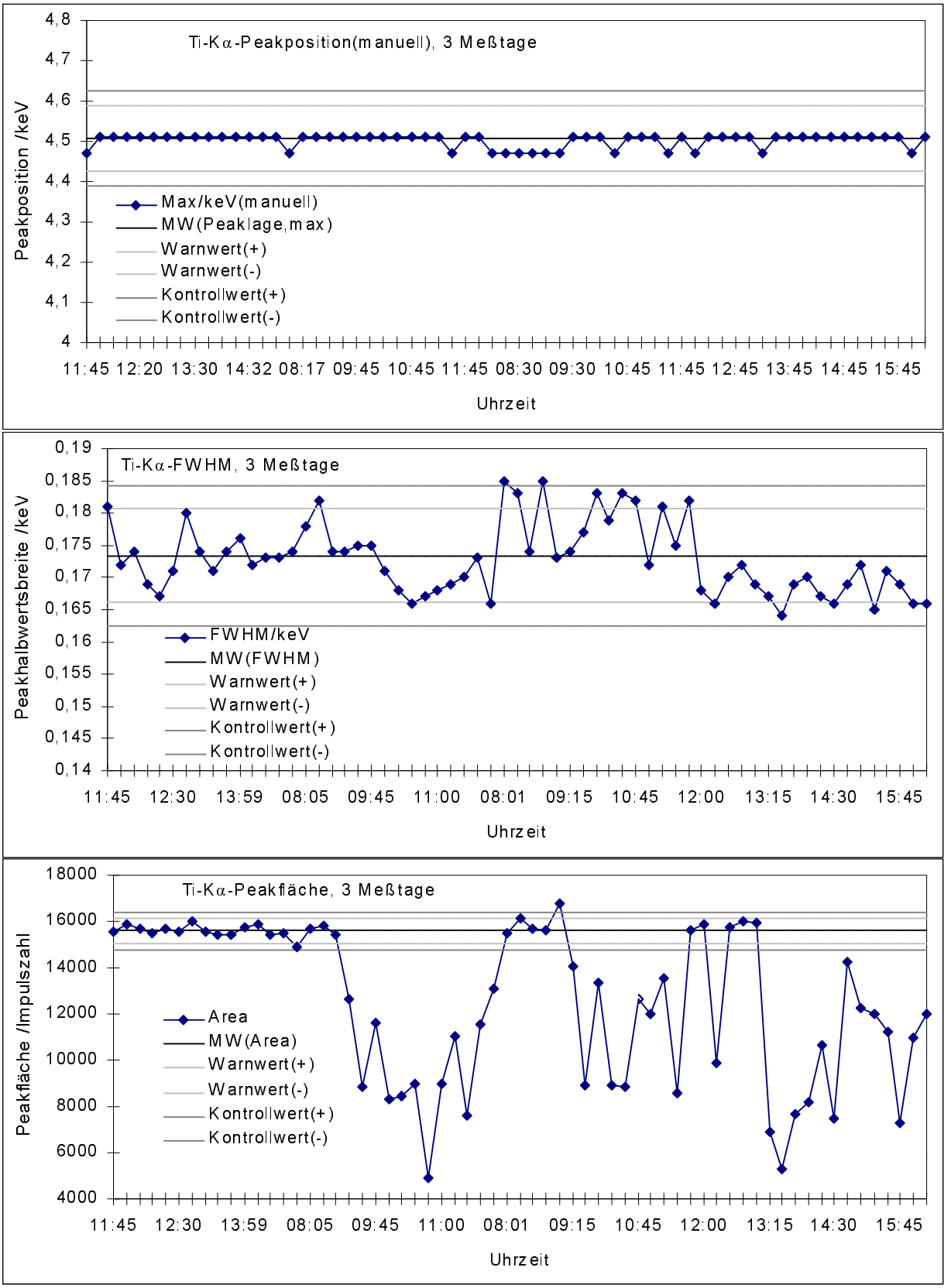

Ti-Kα-Peakposition(manuell), 3 Meßtage
Peakposition /keV
4,8
4,7
4,6
4,5
4,4
4,3
4,2
4,1
4
Max/keV(manuell)
MW(Peaklage,max)
Warnwert(+)
Warnwert(-)
Kontrollwert(+)
Kontrollwert(-)
11:45 12:20 13:30 14:32 08:17 09:45 10:45 11:45 08:30 09:30 10:45 11:45 12:45 13:45 14:45 15:45
Uhrzeit
Ti-Kα-FWHM, 3 Meßtage
Peakhalbwertsbreite /keV
0,19
0,185
0,18
0,175
0,17
0,165
0,16
0,155
0,15
0,145
0,14
FWHM/keV
MW(FWHM)
Warnwert(+)
Warnwert(-)
Kontrollwert(+)
Kontrollwert(-)
11:45 12:30 13:59 08:05 09:45 11:00 08:01 09:15 10:45 12:00 13:15 14:30 15:45
Uhrzeit
Ti-Kα-Peakfläche, 3 Meßtage
Peakfläche /Impulszahl
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
Area
MW(Area)
Warnwert(+)
Warnwert(-)
Kontrollwert(+)
Kontrollwert(-)
11:45 12:30 13:59 08:05 09:45 11:00 08:01 09:15 10:45 12:00 13:15 14:30 15:45
Uhrzeit

Abb. 4.

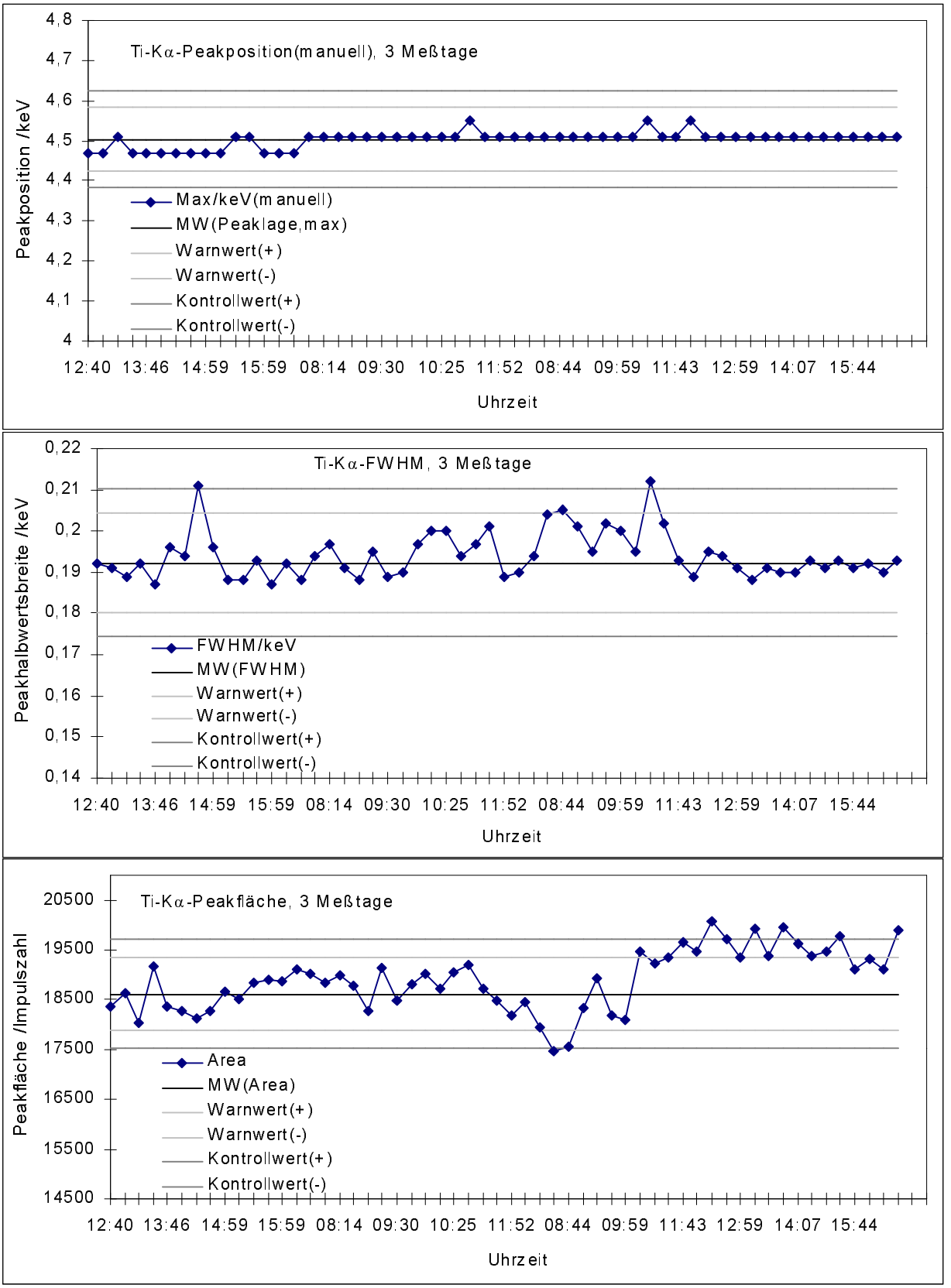


Abb. 4.12 Darstellung der Peakposition (Oben), FWHM (Mitte) und Peakfläche (Unten) der Ti-Kα-Linie in einer Regelkarte für drei Meßtage (15 W-Heizung über dem Detektorvorverstärker, Röhrenstrom: 4 mA)

Die EDRFA-Apparatur wurde nach einem Meßtag nicht mehr ausgeschaltet, sondern die Betriebswerte der Röhre (45 kV, 4 mA) wurden auf Nachtbetrieb heruntergefahren (auf 20 kV und 2 mA). Nach dem Abschalten der EDRFA-Apparatur am Vortag war am nächsten Meßtag eine Einfahrdauer von 30 min bis zur Betriebsbereitschaft der Apparatur notwendig. Versuche mit dem Ti-Standard zeigten die Betriebsbereitschaft der Anlage, wenn während der Meßpausen auf den Nachtbetrieb umgestellt wurde (Abb. 4.14). Die Ti-Kα-Peakfläche (Meßzeit: 30 s) wurde in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Einstellen der Betriebswerte (45 kV, 4 mA) aufgetragen.

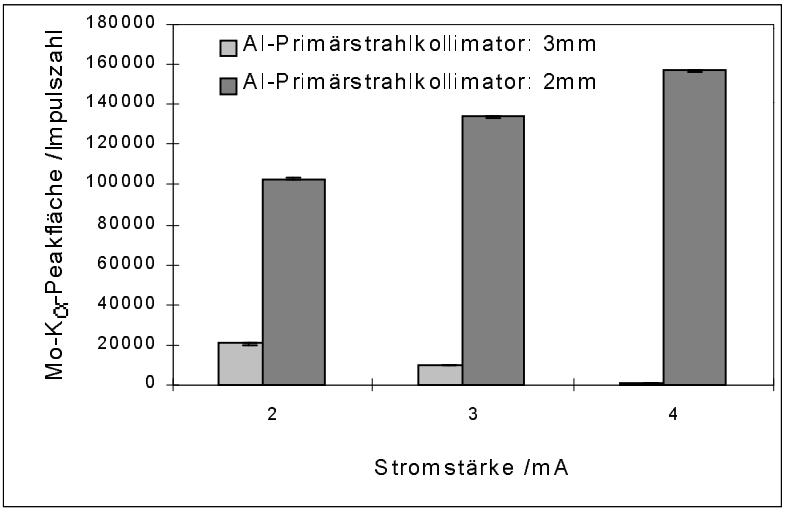


Abb. 4.13 Gegenüberstellung der Mo-Kα-Peakfläche in Abhängigkeit von den Stromstärken (2 mA, 3 mA und 4 mA) bei einem Primärstrahlkollimatordurchmesser von 3 mm (hellgrau) und 2 mm (dunkelgrau)

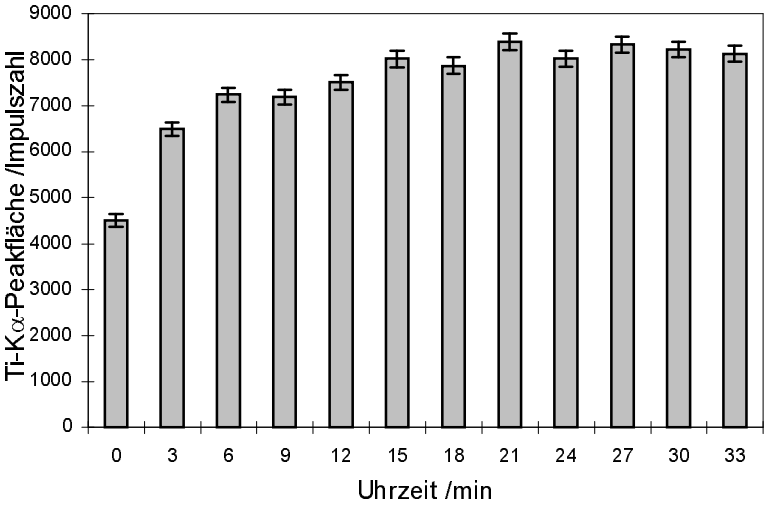


Abb. 4.14 Ti-Kα-Peakfläche in Abhängigkeit von der Zeit nach Einschalten des Geräts (von 20 kV, 2 mA auf 45 kV, 4 mA), bis die EDRFA-Apparatur meßbereit ist

Nach ca. 15 min war die EDRFA-Anlage meßbereit, denn die Peakfläche änderte sich nicht mehr signifikant. Das ist ein wichtiger Hinweis für die spätere Ansteuerung der Anlage im Routinebetrieb.

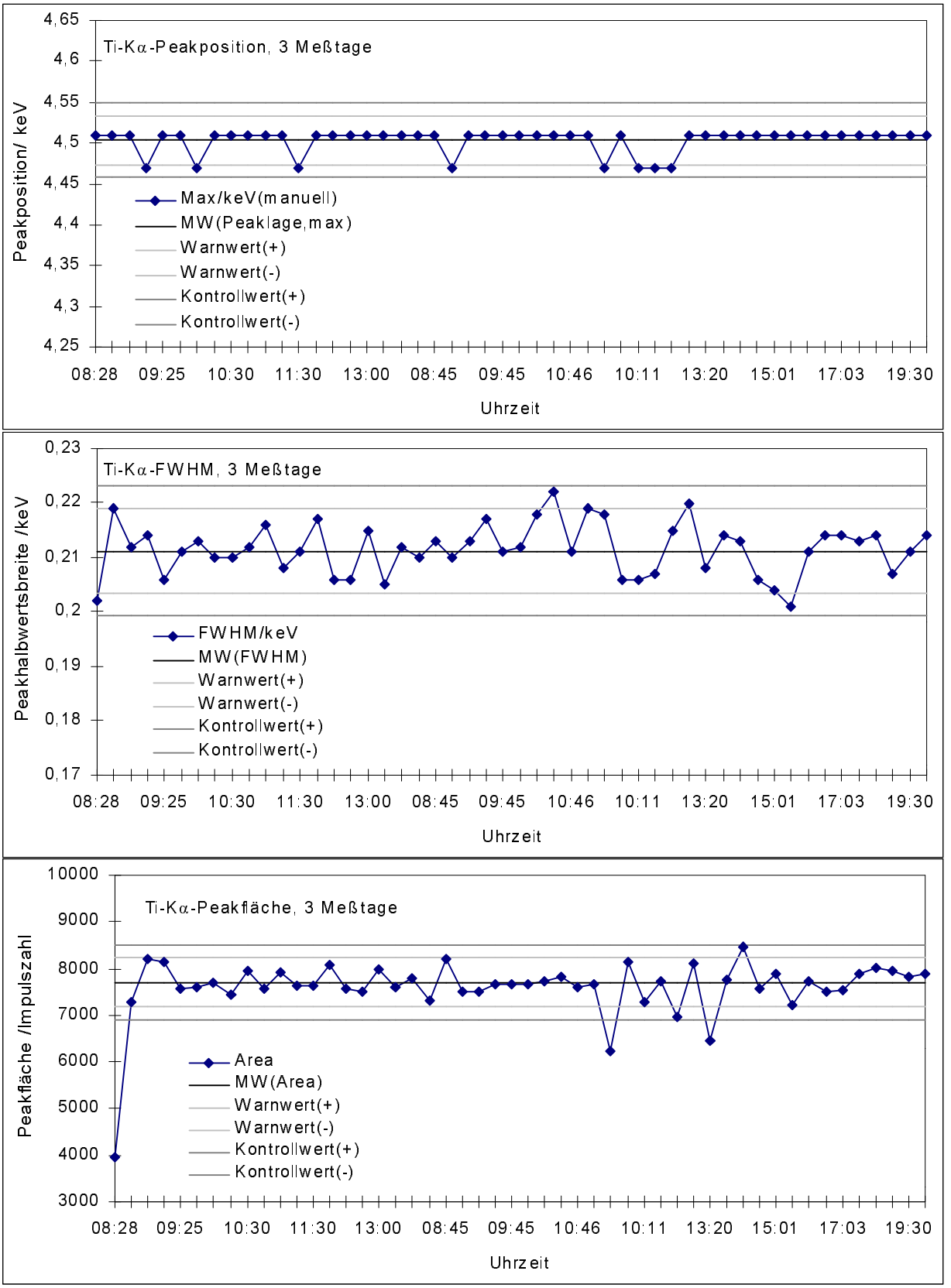


Abb. 4.15 Darstellung der Peakposition (Oben), FWHM (Mitte) und Peakfläche (Unten) der Ti-Kα-Linie in einer Regelkarte für drei Meßtage (Röhrenstrom 4 mA, 15 W-Heizung über dem Detektorvorverstärker, Primärstrahlkollimator 2 mm, Detektorzeitkonstante: 2 µs und nach Wechsel der EDRFA in den Nachtbetrieb

Die EDRFA wurde nach diesem Umbau mit den Parametern Ti-Kα-Peakposition, -Peakhalbwertsbreite und -Peakfläche erneut auf ihre Stabilität überprüft. In Abb. 4.15 sind die Parameter für drei Meßtage gegen die Uhrzeit aufgetragen. Die Meßreihe wurde nach dem Einbau des neuen Primärstrahlkollimators (Strahlendurchmesser: 2 mm), nach der Verringerung der Detektorzeitkonstante von 8 µs auf 2 µs, nach dem Einbau der Heizung oberhalb des Detektorvorverstärkers und nach dem Wechsel der EDRFA in den Nachtbetrieb aufgenommen.

Die Betriebsbedingungen der EDRFA-Apparatur waren stabil, wenn eine Heizung (15 W) über dem Detektorvorverstärker eingebaut wurde, um eine konstante Temperatur und Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten. Durch Reduzierung des Primärstrahlkollimatordurchmessers von 3 auf 2 mm wurde die Überlastung des Detektors vermieden. In diesem Zusammenhang wurde die Detektorzeitkonstante von 8 auf 2 µs verringert, die Röhrenstromstärke von 2 auf 4 mA erhöht, um Stromschwankungen zu minimieren. Schließlich wurde die EDRFA nach einem Meßtag nicht mehr ausgeschaltet, sondern in einem Stand-by-Modus betrieben, um die EDRFA-Lebensdauer zu erhöhen.

Zusammenfassend sind hier die Meßbedingungen für einen stabilen Betrieb der EDRFA aufgeführt:

Röhrenhochspannung	45 kV
Röhrenstromstärke	4 mA
Primärstrahlkollimatordurchmesser	2 mm
Primärstrahlfiltermaterial	Ag
Primärstrahlfilterdicke	0,12 mm
Detektorblendenmaterial	Al
Detektorblendenöffnung	3 mm
Detektorzeitkonstante	2 µs
Probenposition vor der EDRFA-Meßöffnung	10/0 (in mm)

Soweit nicht ausdrücklich andere Bedingungen aufgeführt sind, werden die folgenden Messungen unter diesen Meßbedingungen durchgeführt.

4.4 Optimierung der Auswerteelektronik

Die Optimierung der Auswerteelektronik bezieht sich auf die Bearbeitung der Spektren und erfolgte in vier Schritten unter dem Gesichtspunkt der später automatisierbaren Spektrenauswertung:

- Optimierung der auszuwertenden Kanalanzahl,
- Versuche zur Spektrenglättung,
- Versuche zur Ableitung und
- Kanal-Energie-Kalibration.

4.4.1 Optimierung der Kanalanzahl

EDRFA-Spektren bauen sich aus Kanälen (differentielle Energiebereiche) auf, in die Impulse einsortiert werden. Bisher wurden sämtliche Spektren mit einer Kanalzahl von 4096 (entspricht dem Energiebereich von 0 bis 40,96 keV) aufgenommen. Die Spektrenerfassungssoftware bietet folgende Variation der Kanalanzahl: 256, 512, 1024, 2048, 4096, 8192 und 16384. Aus diesen Kanalzahloptionen war das Optimum für die Spektrenaufnahme im Routinebetrieb zu ermitteln. Aus Überlegungen bezüglich der Speicherkapazität und Auflösung der Elementpeaks fallen folgende Kanalzahlen im Voraus aus dem Untersuchungsraster heraus:

- 256 Kanäle (schlechte Auflösung der Elementpeaks im vorderen Energiebereich (3 bis 10 keV, zu wenig Kanäle für einen Peak)
- 8192 und 16384 Kanäle: (großer Speicherbedarf, ca. 26400 bzw. 51441 Bytes, teilweise in anderen Software-Anwendungen nicht mehr weiterverarbeitbar)

Das Bewertungskriterium für die Auswahl der geeigneten Kanalanzahl sind die Peakparameter FWHM, Peakfläche und das S/N-Verhältnis. Es wurden 10 Messungen der Substanz $NaVO_3$ (in einer 252 ml PE-Verpackung) aufgenommen (Meßdauer: 30 s). In Abb. 4.16, Abb. 4.17 und Abb. 4.18 sind die jeweiligen Peakparameter von $NaVO_3$ gegen die Kanalzahl aufgetragen. Es wurden die Ti-Kα-Linie aus der PE-Verpackung und die V-Kα-Linie aus der Substanz verglichen, denn aufgrund der im PSE benachbarten Elemente Ti und V war zu überprüfen, ob durch Linienüberlagerungen Störungen auftreten.

Für die Peakparameter der Ti- und V-Kα-Linien in Abhängigkeit der Kanalzahl ist innerhalb der Fehlergrenzen kein Einfluß der Kanalzahl auf die Peakparameter zu erkennen. Die Streuung des S/N-Verhältnisses der V-Kα-Linie ist im Vergleich zu den anderen Kanalzahlen groß. Im

Hinblick auf die Speicherkapazität und die Auflösung der Peaks werden die weiteren Messungen mit der mittleren Kanalzahl von 1024 durchgeführt.

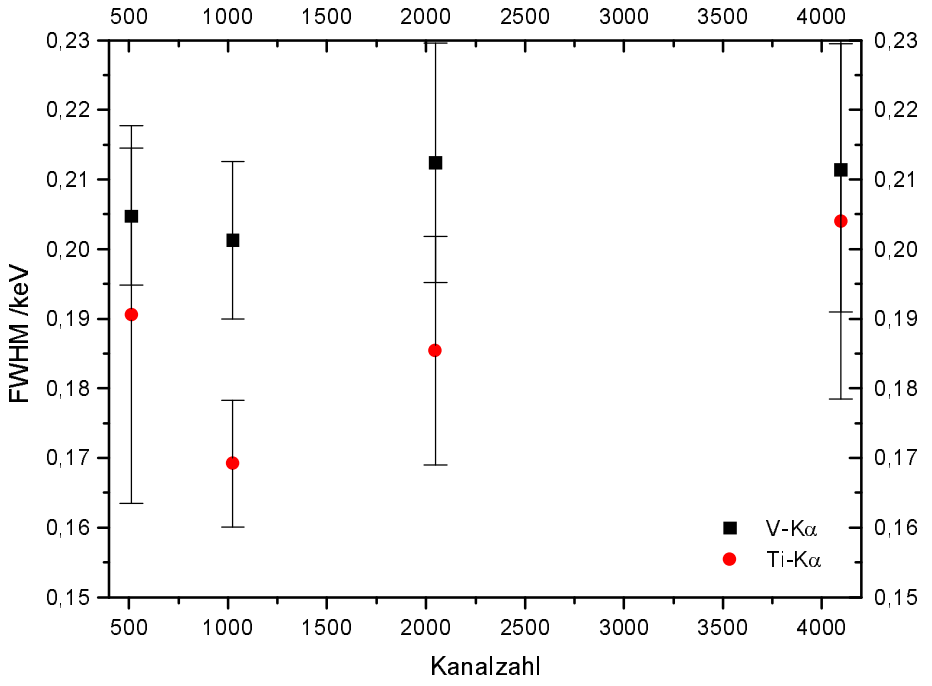


Abb. 4.16 FWHM der V-Kα- und Ti-Kα-Linie (PE-Verpackung) in Abhängigkeit von der Kanalzahl

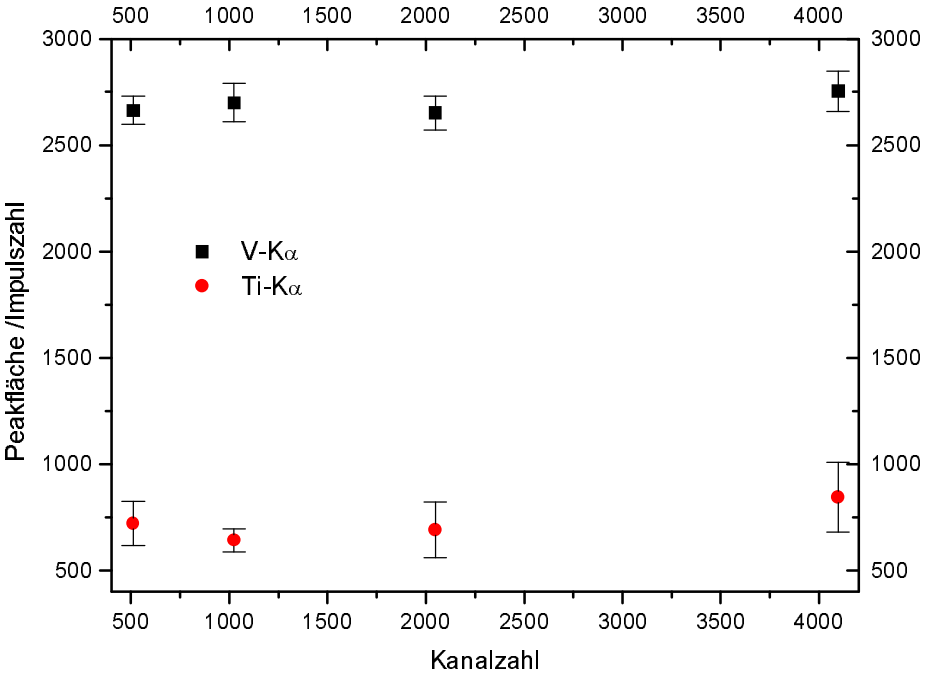


Abb. 4.17 Peakfläche der V-Kα- und Ti-Kα-Linie (PE-Verpackung) in Abhängigkeit von der Kanalzahl

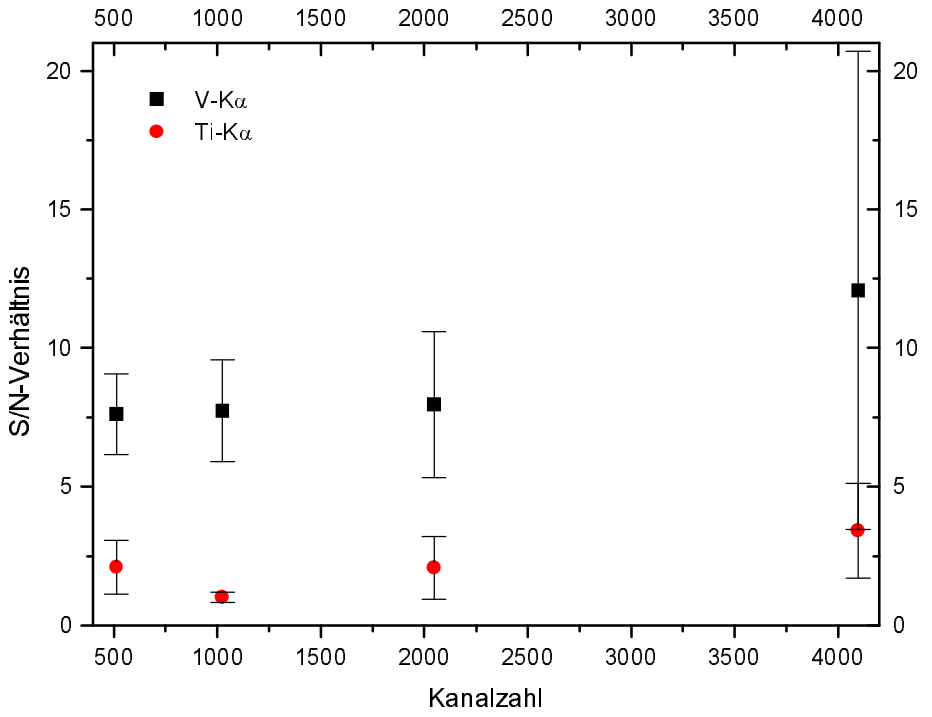


Abb. 4.18 S/N-Verhältnis der V-Kα- und Ti-Kα-Linie (PE-Verpackung) in Abhängigkeit von der Kanalzahl

4.4.2 Versuche zur Spektrenglättung

Die zehn bei einer Anzahl von 1024 Kanälen aufgenommenen EDRFA-Spektren von $NaVO_3$ in einer 252 ml PE-Verpackung (s. Abschnitt 4.4.1) wurden für die Versuche zur Spektrenglättung eingesetzt. Das Glätten von Spektren hat den Vorteil, daß die Streuung des Untergrunds minimiert wird. Gleichzeitig vergrößert sich jedoch der Informationsverlust. Die auf diese Spektren angewandte Glättung ist eine gleitende Glättung[128].

Am Beispiel der relativen Streuung der Peakparameter FWHM, Peakfläche und des S/N-Verhältnisses der Ti-Kα-Linie aus der PE-Verpackung und der V-Kα-Linie aus der Substanz sollte der Einfluß der Glättung gezeigt und beurteilt werden. Die relative Streuung in % ergibt sich aus dem Quotienten der Standardabweichung der 10 Messungen (s) multipliziert mit 100 und dividiert durch den Mittelwert der 10 Messungen ($\bar{x}$) (Gl. 4.1).

Gl. 4.1 $$\text{relative Streuung [\%]} = \frac{s \times 100}{\bar{x}}$$

Die Bearbeitung der EDRFA-Spektren erfolgte mit folgender Glättungsanzahl: keine Glättung, 3-Punkt-, 5-Punkt-, 7-Punkt- und 11-Punkt-Glättung.

In Abb. 4.19 ist in dem Spektrenausschnitt von 4 bis 5,75 keV (Ti-Kα und V-Kα-Linie) der Spektrenverlauf in Abhängigkeit von der Glättungsanzahl zu sehen. Deutlich ist die schlechtere Auflösung der einzelnen Röntgenfluoreszenzlinien bei zunehmender Glättungsanzahl zu erkennen.

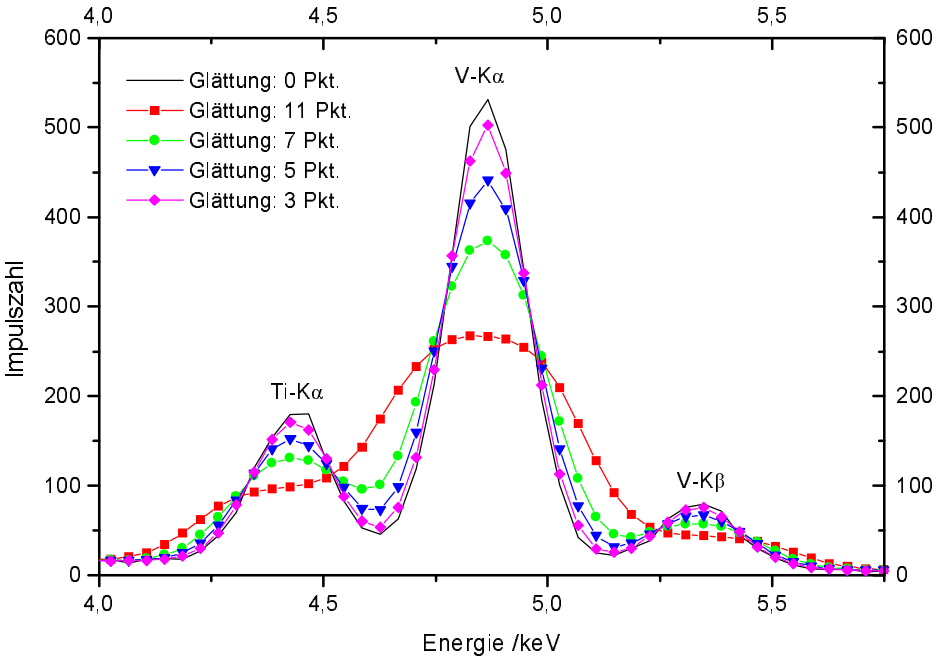


Abb. 4.19 Im Spektralbereich von 4 bis 5,75 keV dargestellter Spektrenverlauf (Ti-Kα und V-Kα-Linie) in Abhängigkeit von der Glättungsanzahl

In den Abb. 4.20, 4.21 und 4.22 ist die relative Streuung der einzelnen Peakparameter in Abhängigkeit von der Glättungsanzahl bei einer Meßzeit von 30 s aufgetragen.

Die Forderungen nach niedrigen relativen Fehlern der einzelnen Peakparameter konnte bei der Spektrenglättung nicht erfüllt werden. Statt dessen trat eine Verschlechterung für alle Peakparameter bei steigender Glättungsanzahl auf (s. Abb. 4.20 und Abb. 4.21). Die Ti-Kα- und V-Kα-Linien wurden bei einer Glättung von 11 Punkten nicht mehr aufgelöst. Der relative Fehler beträgt 100% für die Peakfläche und das S/N-Verhältnis der Ti-Kα-Linie.

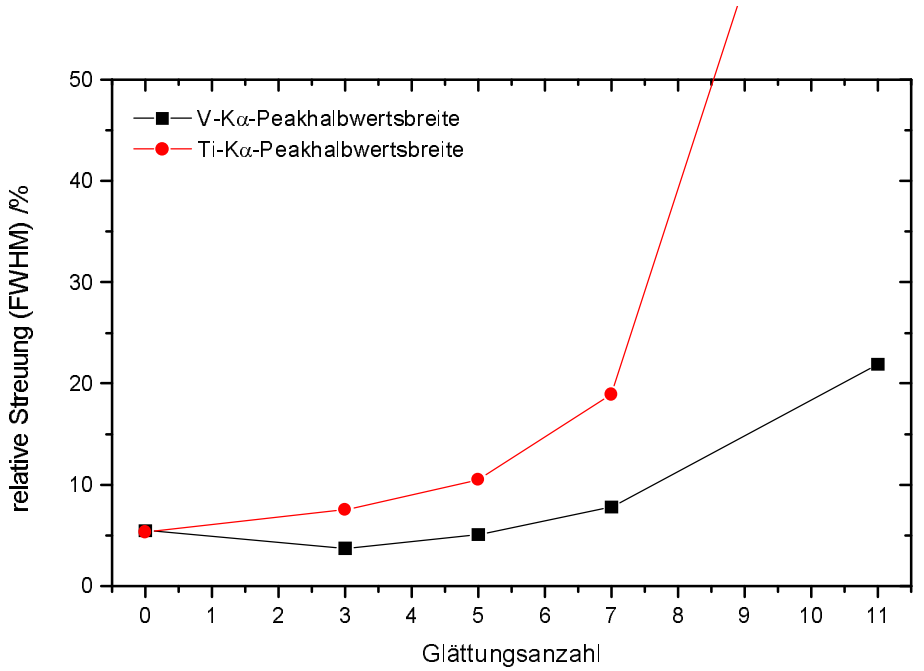


Abb. 4.20 Relative Streuung (in %) der FWHM (Ti-Kα- und V-Kα-Linien durch 252 ml PE-Verpackung) in Abhängigkeit von der Glättungsanzahl

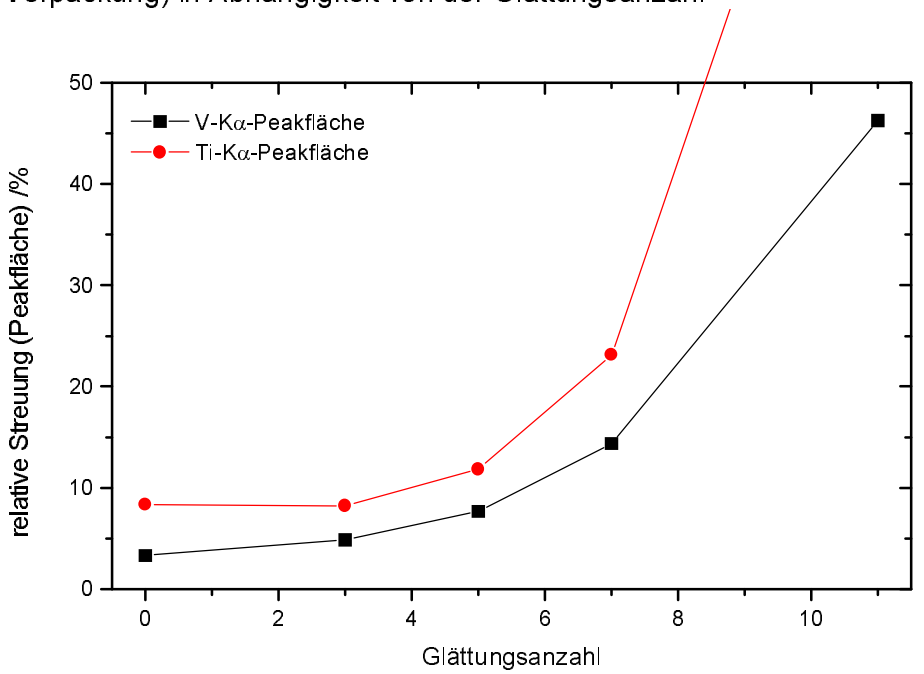


Abb. 4.21 Relative Streuung (in %) der Peakfläche (Ti-Kα- und V-Kα-Linien durch 252 ml PE-Verpackung) in Abhängigkeit von der Glättungsanzahl

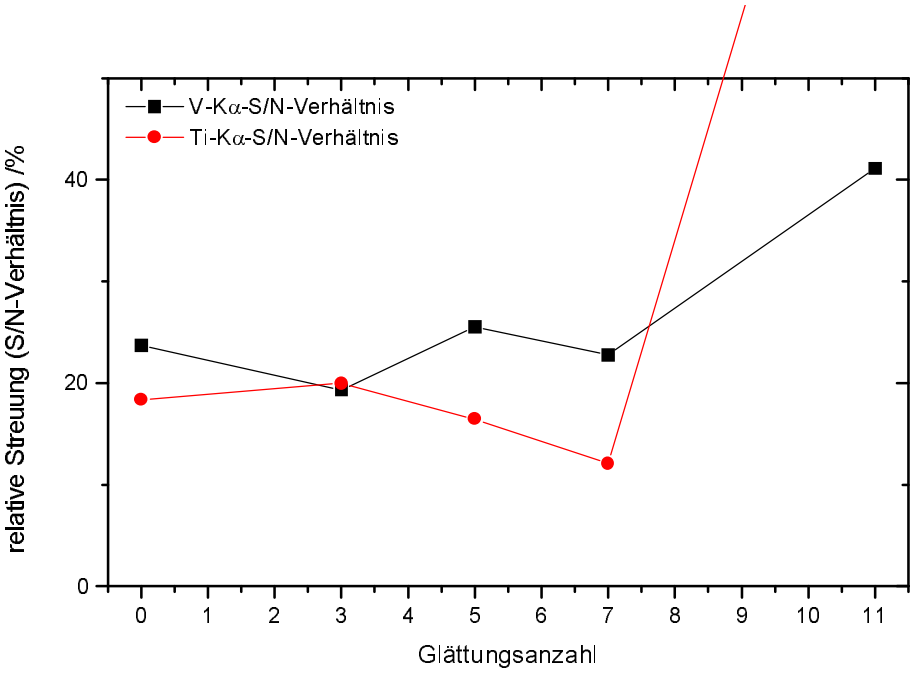


Abb. 4.22 Relative Streuung (in %) des S/N-Verhältnis (Ti-Kα- und V-Kα-Linien durch 252 ml PE-Verpackung) in Abhängigkeit von der Glättungsanzahl

4.4.3 Versuche zur Spektrenableitung

Das Ableiten von Spektren kann für eine spätere Peakidentifizierung und -berechnung wichtig sein. Mit Hilfe der 1. Ableitung ist die Bestimmung der Peakmaxima und Peakgrenzen möglich[132]. Am Beispiel von $Ce(SO_4)_2x4H_2O$ in einer PE-Verpackung (weiß, 450 ml) sind der Spektrenverlauf (Abb. 4.23) sowie die 1. Ableitung (Abb. 4.24) für den Compton- und Rayleigh-Streubereich bei einer Meßzeit von 30 s. dargestellt.

Mit der 1. Ableitung können die Peakgrenzen und -maxima bestimmt werden. Dies gilt neben dem Compton- und Rayleigh-Streubereich auch für den Fluoreszenzlinienbereich.

4.4.4 Kanal-Energie-Kalibration

Um Elemente in einem RFA-Spektrum identifizieren zu können, muß die Kanallage kalibriert werden. Die Peaklage (in Kanalnummern) der Röntgenfluoreszenzlinien der Elemente Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, I, Ba, Ce, Sm, Gd, Dy, Yb, Pb sind in Abb. 4.25 ihren theoretischen Energien gegenübergestellt (10 Messungen, Meßzeit: 30 s). Die Standardabweichung aus den 10 Messungen ist so gering, daß sie in der Abb. nicht dargestellt wird.

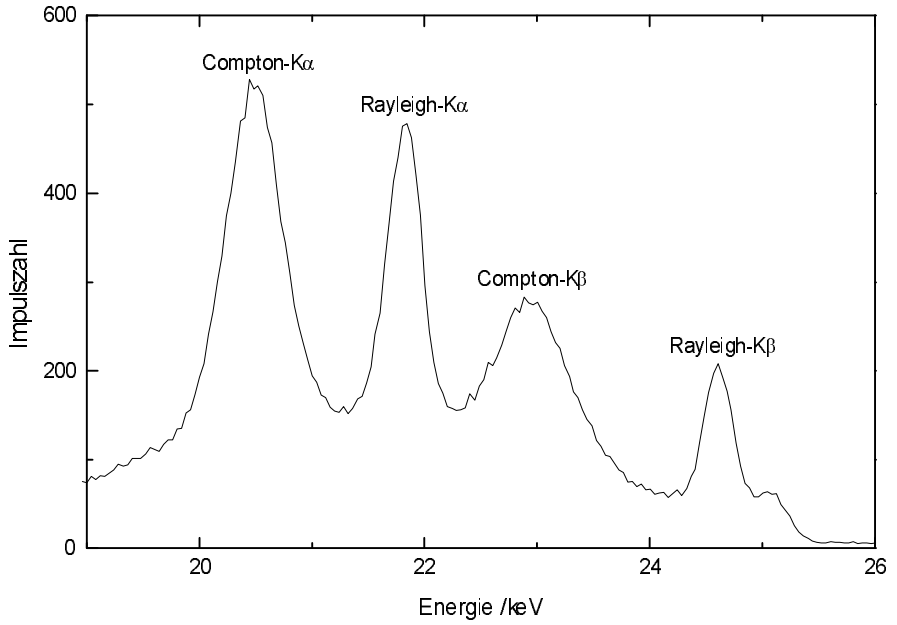


Abb. 4.23 Spektrum des Streubereichs (19 bis 26 keV) der Verbindung $Ce(SO_4)_2x4H_2O$ in einer PE-Verpackung (weiß, 450 ml)

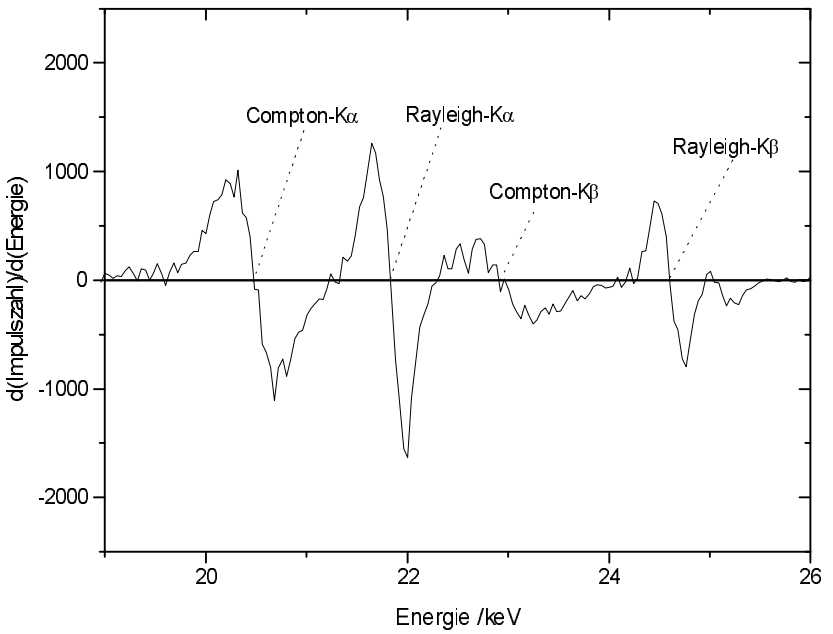


Abb. 4.24 1. Ableitung des Streubereichs (19 bis 26 keV) der Verbindung $Ce(SO_4)_2x4H_2O$ in einer PE-Verpackung (weiß, 450 ml)

Aus Abb. 4.25 ist ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Energie und den Kanalzahlen erkennbar. Die Spektrenerfassungssoftware beinhaltet vier Kalibrationsfunktionen, basierend auf Polynomen verschiedenen Grades, um den Kanal-Energie-Zusammenhang zu

beschreiben[128]. Die Funktionen sind in Gl. 4.2 bis Gl. 4.5 gezeigt. Die Kanalzahl (Kanalnummer) ist x und die dazugehörige Energie in keV ist f(x).

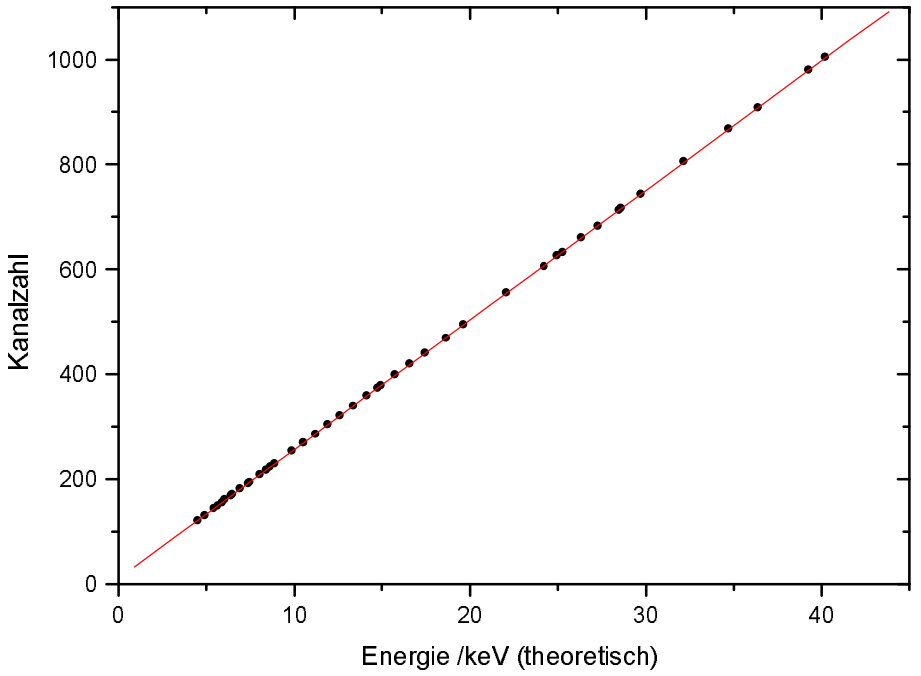


Abb. 4.25 Kanalzahl-Energie-Zusammenhang der Röntgenfluoreszenzlinien der Elemente Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, I, Ba, Ce, Sm, Gd, Dy, Yb, Pb (10 Messungen)

Gl. 4.2 $$f(x) = p_0 + p_1 x$$

Gl. 4.3 $$f(x) = p_0 + p_1 x + p_2 x^2$$

Gl. 4.4 $$f(x) = p_0 + p_1 x + p_2 x^2 + p_3 x^3$$

Gl. 4.5 $$f(x) = \left(\frac{x - p_0}{p_1} \right)^2$$

Die Faktoren p_0 bis p_4 wurden iterativ mit der Spektrenerfassungssoftware errechnet. Dafür mußte der Zusammenhang zwischen Kanal und Energie experimentell mit unterschiedlichen Elementfluoreszenzlinien bestimmt werden. Vier Elemente wurden ausgewählt, um den gesamten Energiebereich von 4 bis 40 keV zu überprüfen. In Tabelle 4.4 sind die Verbindungen, die relevanten vier Elemente, ihre Röntgenfluoreszenzlinien, ihre Peaklage als Kanalnummer und ihre theoretische Energie in keV dargestellt. Abb. 4.26 zeigt in einem Diagramm die Verläufe der unterschiedlichen Kalibrationsgleichungen (berechnet aus den Gl. 4.2 bis Gl. 4.5 für die in Tabelle 4.4 beschriebenen Röntgenfluoreszenzlinien) bei einer Meßzeit von 30 s. In Abb. 4.27 ist der hintere Kanalabschnitt (700 bis 1024) noch einmal vergrößert dargestellt.

Tabelle 4.4 Für die Kalibration verwendete Substanzen und deren Kalibrationsdaten:

Verbindung	Element	Linie	Kanal	Energie /keV
Ti	Ti	Ti-Kα_1	120	4,510
Pb	Pb	Pb-Lβ_1	321	12,611
Sn	Sn	Sn-Kα_1	632	25,270
$Ce(SO_4)_2x4H_2O$	Ce	Ce-Kα_1	867	34,717

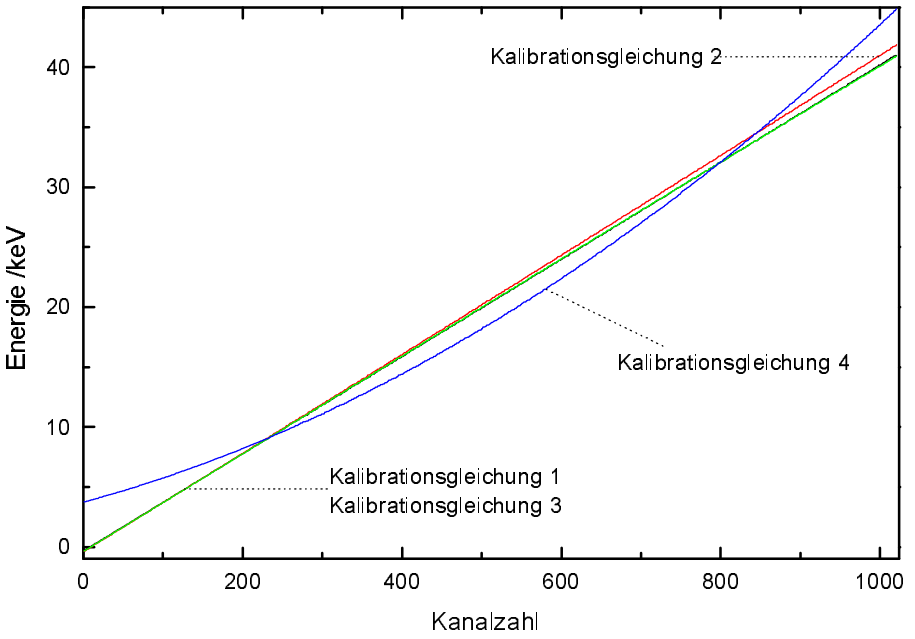


Abb. 4.26 Kanal-Energie-Zusammenhang, der Kalibrationsgleichungen Gl. 4.2 bis Gl. 4.5 (berechnet mit dem Kalibrationsmodell der Spektrenerfassungssoftware und mit den in Tabelle 4.3 aufgeführten Elementdaten)

Aus Abb. 4.26 und Abb. 4.27 wird deutlich, daß Gl. 4.5 nicht für eine Kanal-Energie-Kalibration geeignet ist. In Abb. 4.27 ist weiterhin zu erkennen, daß Gl. 4.3 nicht für eine Kanal-Energie-Kalibration in Frage kommt. Der quadratische Verlauf dieser Funktion ist im hinteren Kanalbereich gut zu erkennen. Der Zusammenhang zwischen der Energie und den Kanälen wird am besten durch Gl. 4.2 und Gl. 4.4 beschrieben (Abb. 4.27). Hier ist die Differenz zwischen theoretischer und berechneter Energie der Elementlinien am geringsten. Aufgrund der Berücksichtigung von vier Energien und somit der gleichmäßigeren Kanalverteilung im Spektrum wird Gl. 4.4 im Vergleich zu Gl. 4.2 mit zwei Energien für die weiteren Kanal-Energie-Kalibrationen verwendet.

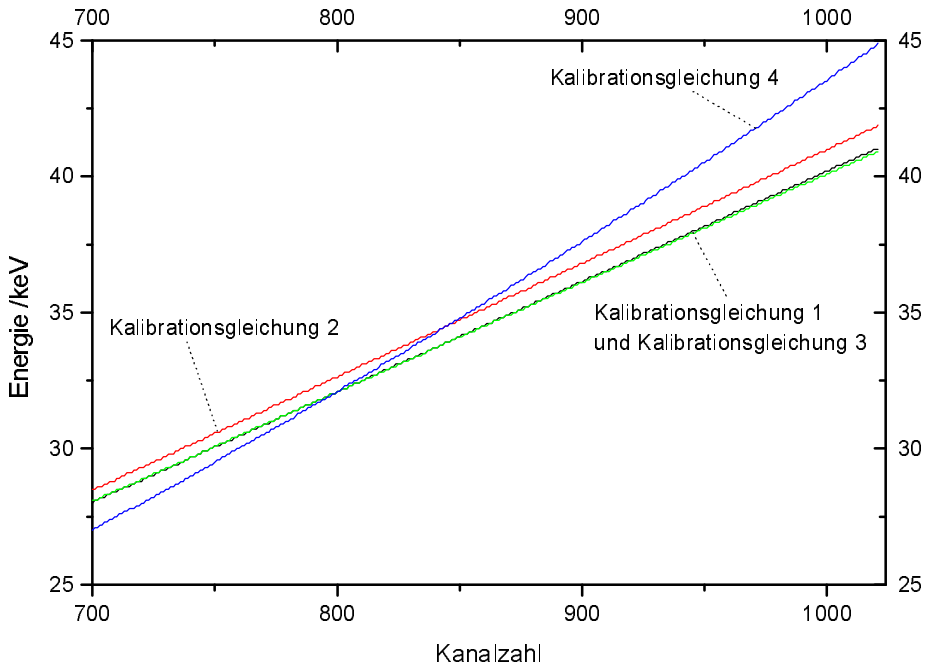


Abb. 4.27 Vergrößerung des hinteren Kanalbereichs (Kanalzahl: 700 bis 1024) zur Verdeutlichung der Unterschiede der vier Kalibrationsgleichungen

4.5 Einfluß der Meßzeit auf die Peakidentifizierung

Unter Berücksichtigung der Peakidentifizierung (Ermittlung der Peakparameter) wurde die Meßzeit im Bereich von 5 s bis 30 s in 5 s-Schritten variiert. Am Beispiel von drei Elementen in PE-Verpackungen (Cr aus $K_2Cr_2O_7$ in einer weißen PE-Verpackung, 750 ml; Mn aus $MnSO_4xH_2O$ in einer weißen PE-Verpackung, 1105 ml und Fe aus $K_4[Fe(CN)_6]x3H_2O$ in einer weißen PE-Verpackung, 750 ml) wurde der Einfluß der Meßzeit auf die EDRFA-Auswertung untersucht (10 Messungen pro Element). Die K-Linien der Elemente Cr, Mn und Fe liegen im Energiebereich von 5,41 bis 7,06 keV und ihre detektierte Fluoreszenzlinienintensität durch die PE-Verpackung ist aufgrund der hohen Absorption in der Verpackungswand relativ gering. Der statistische Zählfehler bei der EDRFA nimmt bei zunehmender Meßzeit ab. Gleichzeitig nimmt die Sicherheit einer eindeutigen Identifizierung einer Fluoreszenzlinie zu[87,88].

Die notwendige Meßzeit wird mit Hilfe der Nachweisgrenze eines Signals[130] beurteilt. Die Nachweisgrenze (NWG) ist in Gl. 4.6 definiert. Hierbei sind N der Untergrund und s_N die Standardabweichung des Untergrundes. Ein Signal gilt als eindeutig identifiziert, wenn die Signalnettofläche S größer als die NWG ist.

Gl. 4.6 $$NWG = N + 3 \times s_N$$

Durch Einführung des in Gl. 4.7 beschriebenen Verhältnisses läßt sich eine Bedingung für die eindeutige Peakidentifizierung beschreiben (Gl. 4.8). Ist das Nettoflächen-/Nachweisgrenzenverhältnis größer als 1, ist der Peak eindeutig identifiziert.

Gl. 4.7 $$S / NWG = \frac{S}{N + 3 \times s_N}$$

Gl. 4.8 $$S / NWG > 1$$

In den Abb. 4.28 bis Abb. 4.33 ist das S/NWG-Verhältnis (Gl. 4.7 und Gl. 4.8) der Kα- und Kβ-Röntgenfluoreszenzlinien der Elemente Cr, Mn und Fe in Abhängigkeit von der Meßzeit dargestellt.

Aufgrund der signifikanten Unterschiede der S/NWG-Verhältnisse für die Cr-Kα-Linie (Abb. 4.28) und der Fe-Kβ-Linie (Abb. 4.33) bei unterschiedlichen Meßzeiten werden diese beiden Abbildungen zur Diskussion der Meßzeitversuche herangezogen. Die beiden Abbildungen verdeutlichen, daß bei einer Meßzeit kleiner 20 s keine eindeutige Identifizierung der Elementlinien im unteren Energiebereich von 5,14 keV bis 7,06 keV möglich ist. Die Meßzeit kann somit höchstens von 30 s auf 20 s verringert werden. Ansonsten zeigt der Verlauf des S/NWG-Verhältnisses in Abhängigkeit der Meßzeit keine signifikanten Unterschiede.

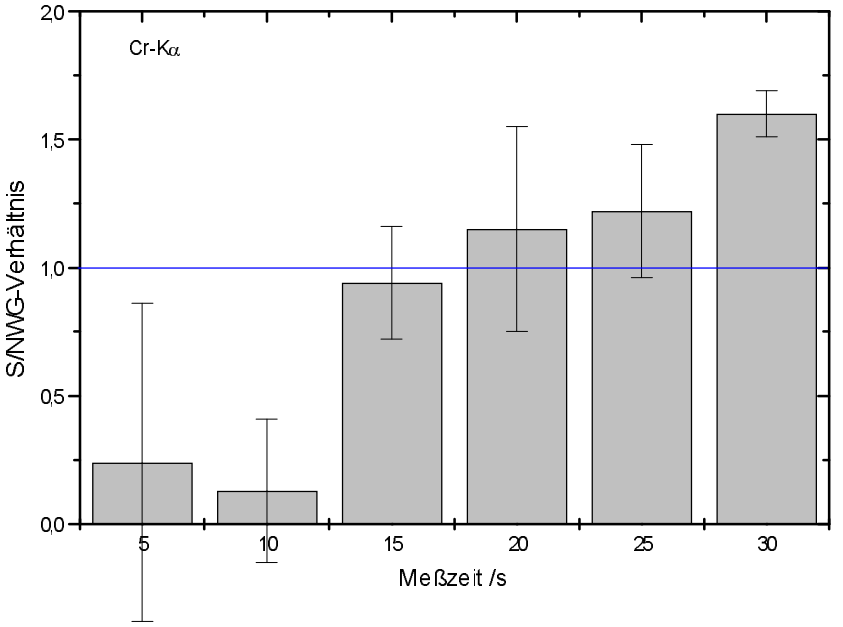


Abb. 4.28 Das S/NWG-Verhältnis (aus Gl. 4.7 und Gl. 4.8) in Abhängigkeit von der Meßzeit für die Cr-Kα-Röntgenfluoreszenzlinie

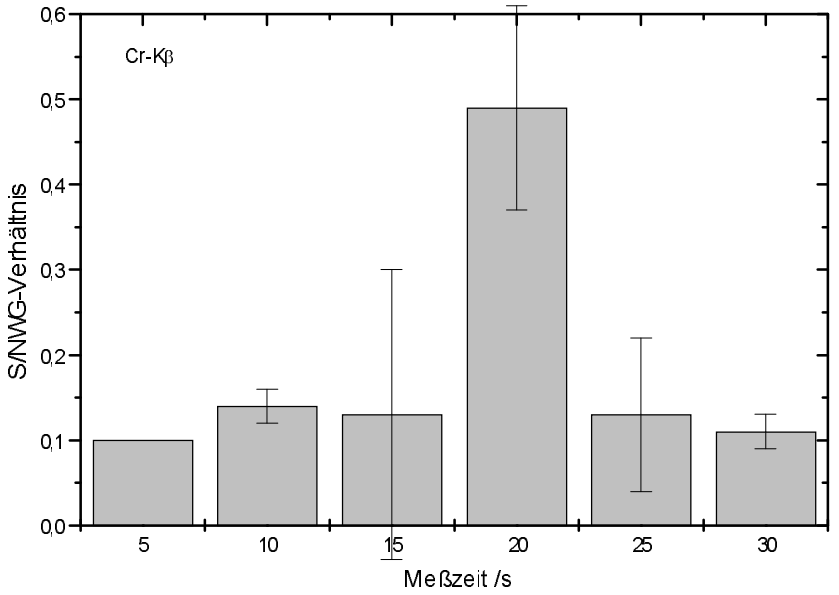


Abb. 4.29 Das S/NWG-Verhältnis (aus Gl. 4.7 und Gl. 4.8) in Abhängigkeit von der Meßzeit für die Cr-Kβ-Röntgenfluoreszenzlinie

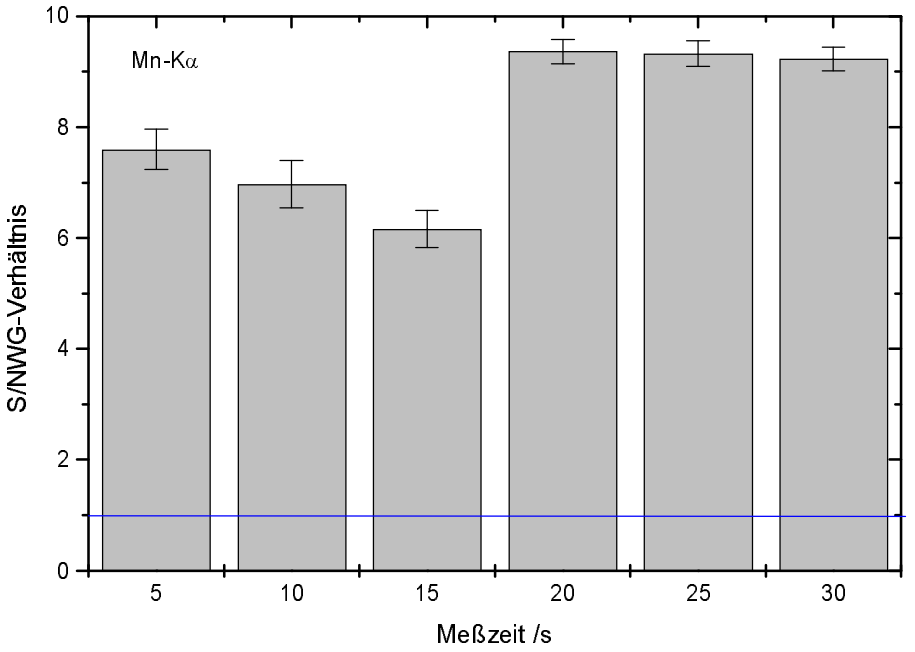


Abb. 4.30 Das S/NWG-Verhältnis (aus Gl. 4.7 und Gl. 4.8) in Abhängigkeit von der Meßzeit für die Mn-Kα-Röntgenfluoreszenzlinie

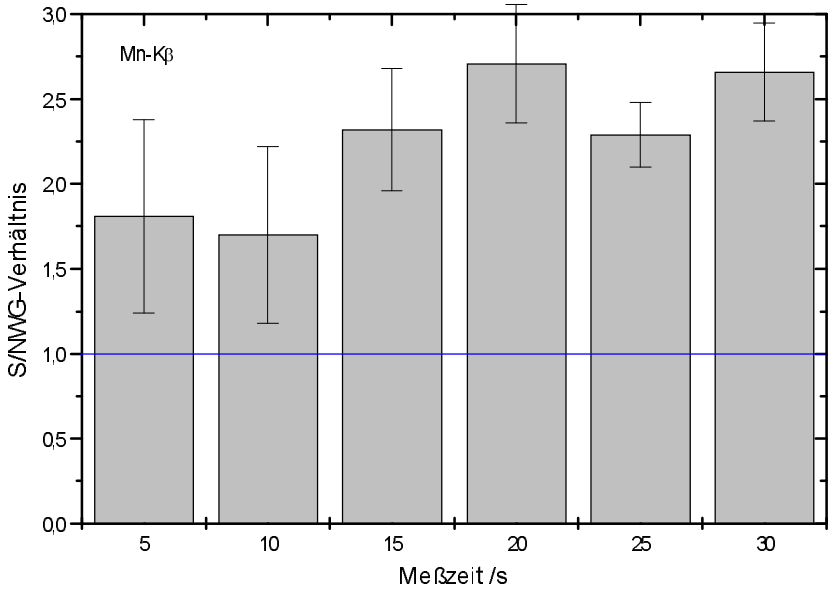


Abb. 4.31 Das S/NWG-Verhältnis (aus Gl. 4.7 und Gl. 4.8) in Abhängigkeit von der Meßzeit für die Mn-Kβ-Röntgenfluoreszenzlinie

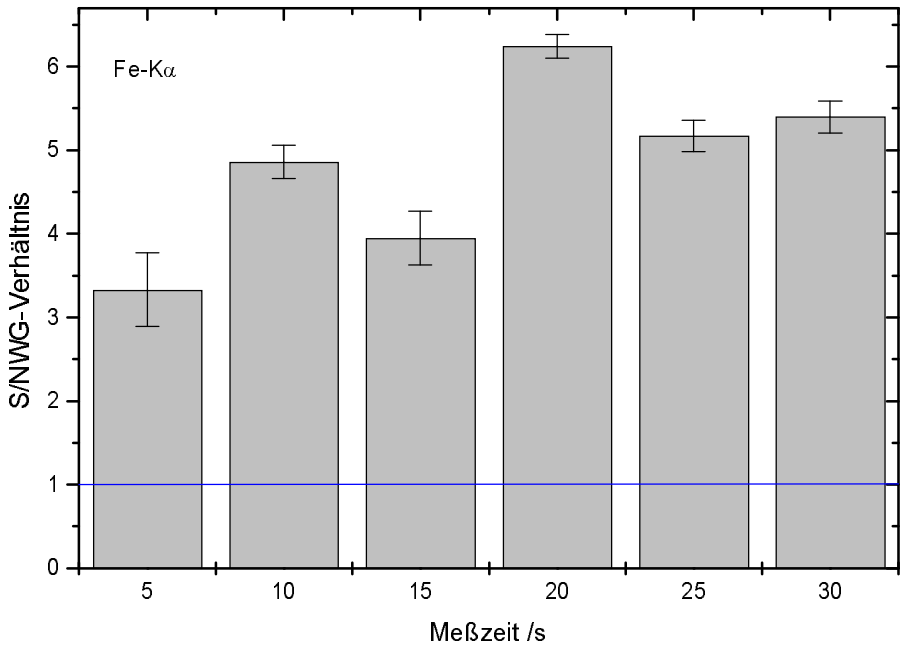


Abb. 4.32 Das S/NWG-Verhältnis (aus Gl. 4.7 und Gl. 4.8) in Abhängigkeit von der Meßzeit für die Fe-Kα-Röntgenfluoreszenzlinie

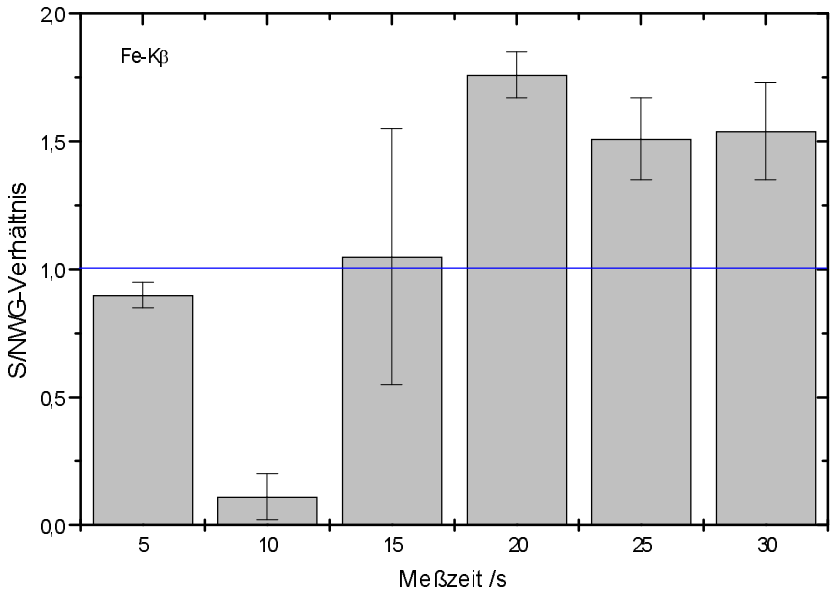


Abb. 4.33 Das S/NWG-Verhältnis (aus Gl. 4.7 und Gl. 4.8) in Abhängigkeit von der Meßzeit für die Fe-Kβ-Röntgenfluoreszenzlinie

4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Geräteoptimierung

Nachdem die EDRFA-Apparatur hinsichtlich ihrer Anregung, der Probenposition, den Detektionsbedingungen und den im Rahmen der Stabilitätsüberprüfung vorgenommenen Änderungen optimiert wurde, ergaben sich für den weiteren Betrieb folgende Erkenntnisse:

- Als Betriebswerte der EDRFA-Apparatur wurden ein Röhrenstrom von 4 mA, eine Röhrenspannung von 45 kV, ein Primärstrahlkollimatordurchmesser von 2 mm, ein 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter und eine Detektorblendenöffnung von 3 mm eingestellt.
- Die Verpackung wurde direkt an die Probenkammerwand (y-Achsen-Koordinate: 0) und 10 mm rechts vom Detektor (x-Achsen-Koordinate: 10) positioniert, um für Glas- und PE-Verpackung ein optimales S/N-Verhältnis zu erreichen.
- Die Spektren wurden mit einer Kanalanzahl von 1024 Kanälen aufgenommen. Die Kanal-Energie-Kalibration erfolgte über ein Polynom 3. Grades.
- Die Spektren wurden weder geglättet noch zur weiteren Bearbeitung abgeleitet.
- Nach den letzten Umbauten an der EDRFA-Apparatur waren die Messergebnisse stabil.
- Die Meßzeit konnte von 30 s bis minimal 20 s verringert werden. Bei Meßzeiten kleiner 20 s ist eine eindeutige Identifizierung für die untersuchten Röntgenfluoreszenzlinien nicht mehr möglich. Das S/NWG-Verhältnis liegt unterhalb von 1.