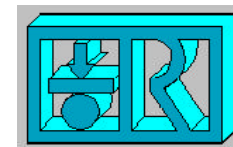


# Grundlagen und Probleme der quantitativen Analytik mittels EDX

Frank Eggert, RÖNTGENANALYTIK  
D-12489 Berlin, Schwarzschildstraße 3

- 1 Erzeugung der Röntgenstrahlung durch Elektronen
- 2 Absorption der erzeugten Röntgenstrahlung in der Probe
- 3 Grundlagen zur Berechnung der Konzentrationen
- 4 Der energiedispersive Röntgendetektor
- 5 Spektrenauswertung
- 6 Optimierung der Anregungsbedingungen
- 7 Genauigkeit und Nachweisgrenzen der Analyseergebnisse

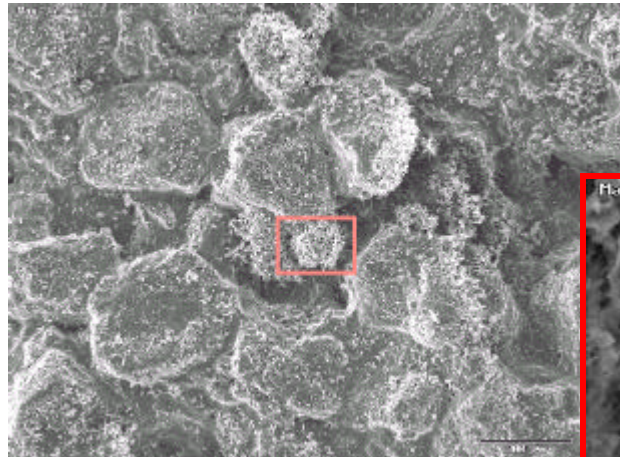


**EDAX** 

The EDAX logo, consisting of the letters 'EDAX' in a bold, black, sans-serif font, followed by a graphic of a red bar chart with several peaks of varying heights.

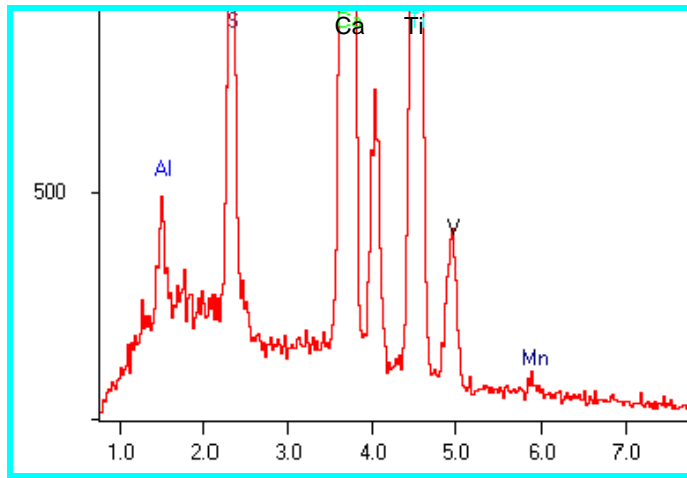
# Erzeugung der Röntgenstrahlung durch Elektronen

Die analytische Praxis



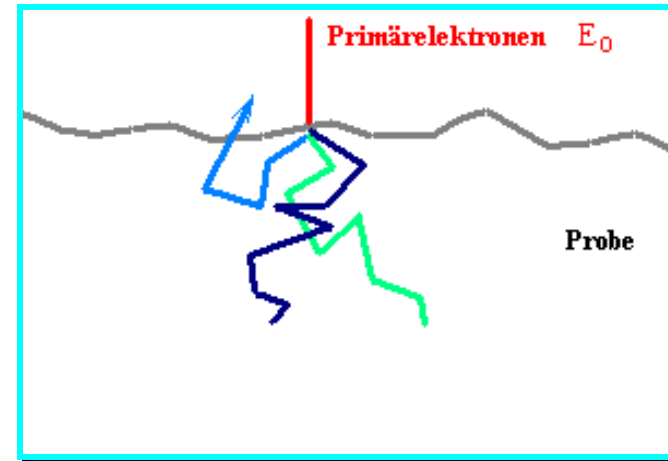
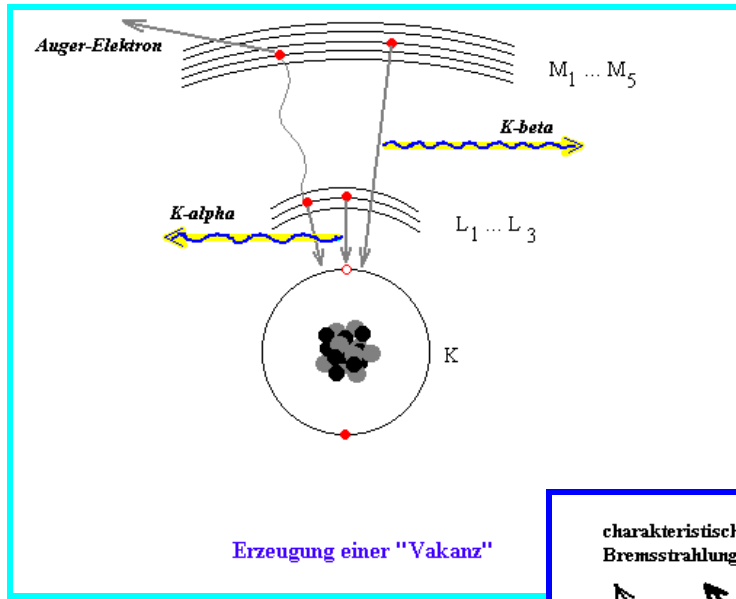
*Baumaterial, 75 x*

*Ausblühung, 750 x*



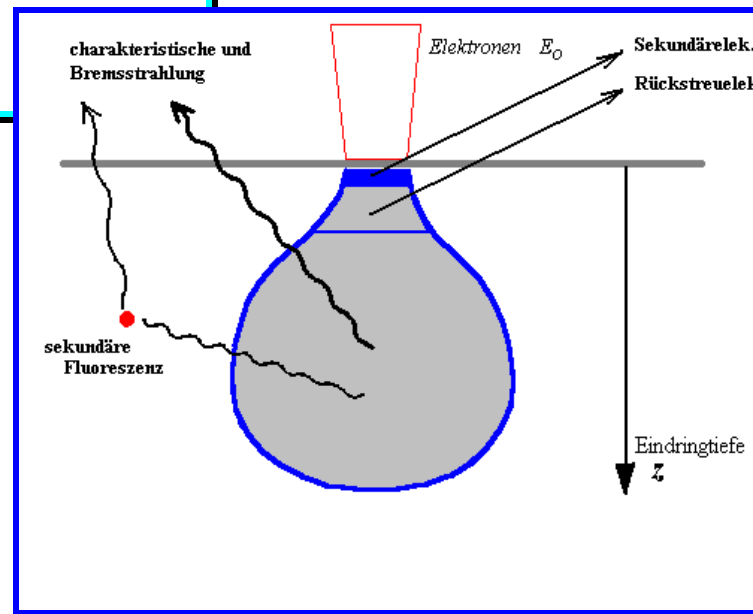
*Röntgenspektrum vom angeregten Objekt*

# Erzeugung der Röntgenstrahlung durch Elektronen



Die Erzeugung einer Vakanz ist an eine Mindestenergie des vakanz erzeugenden Elektrons gebunden (kritische Anregungsenergie  $E_c$ ). Auf Grund der Bindungsverhältnisse in der Atomhülle ist:

$$E_{cK} > E_{cL} > E_{cM}$$



EDAX

# Erzeugung der Röntgenstrahlung durch Elektronen

mittlere Anregungstiefe:

$$Z_M = 0.033 (E_0^2 - E_C^2) / \rho$$

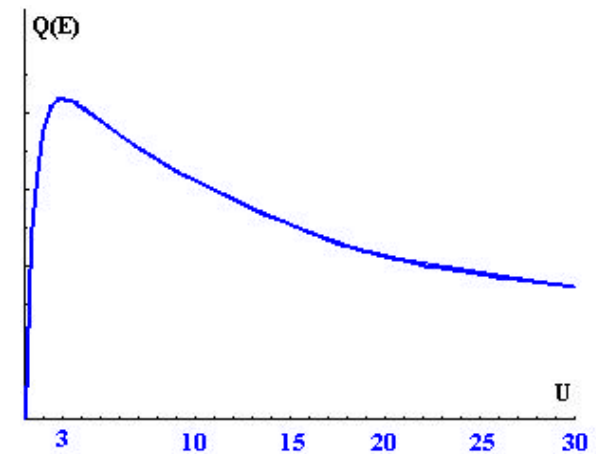
( $E_0$  und  $E_C$  in keV;  $\rho$  in g/cm<sup>3</sup>)

Beispiel:

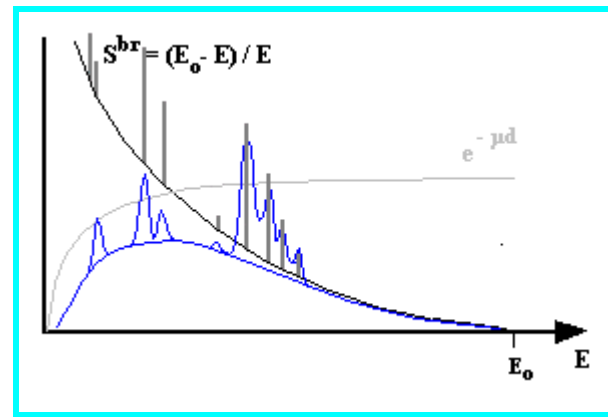
Nachweis von Fe (Eisen) in einer Probe mit  $\rho \approx 8$  g/cm<sup>3</sup>:

$E_0$	15 keV	20 keV	30 keV
$Z_M$	0.7 $\mu$ m	1.5 $\mu$ m	3.5 $\mu$ m

optimale Anregung:



$$U_0 = E_0 / E_C \geq 2$$

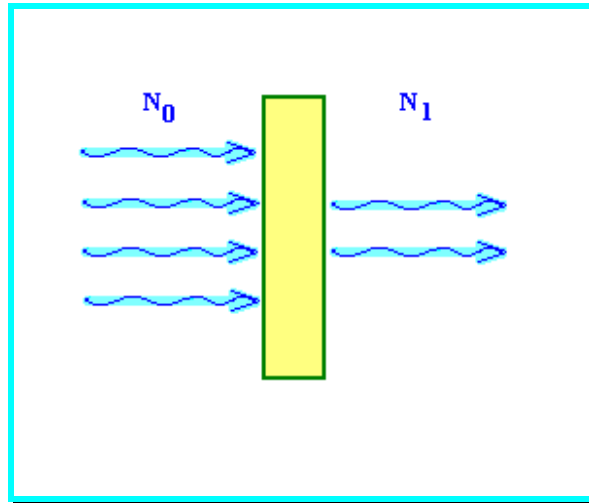


Überlagerung  
char. Strahlung  
+ Bremsstrahlung

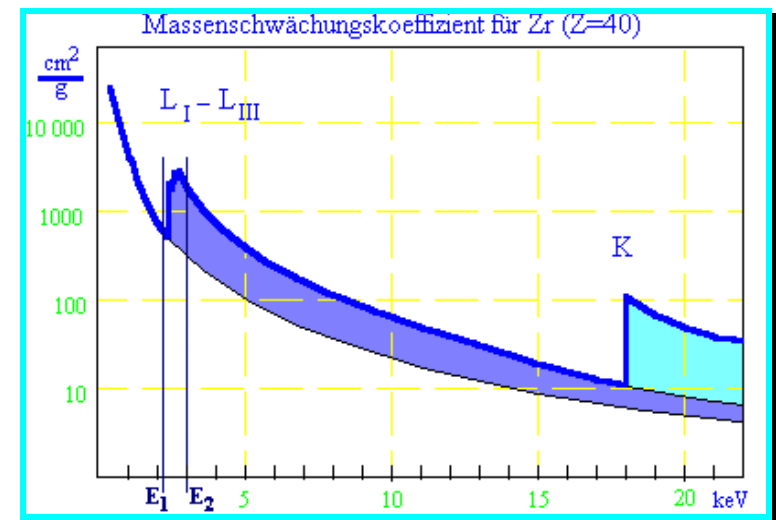
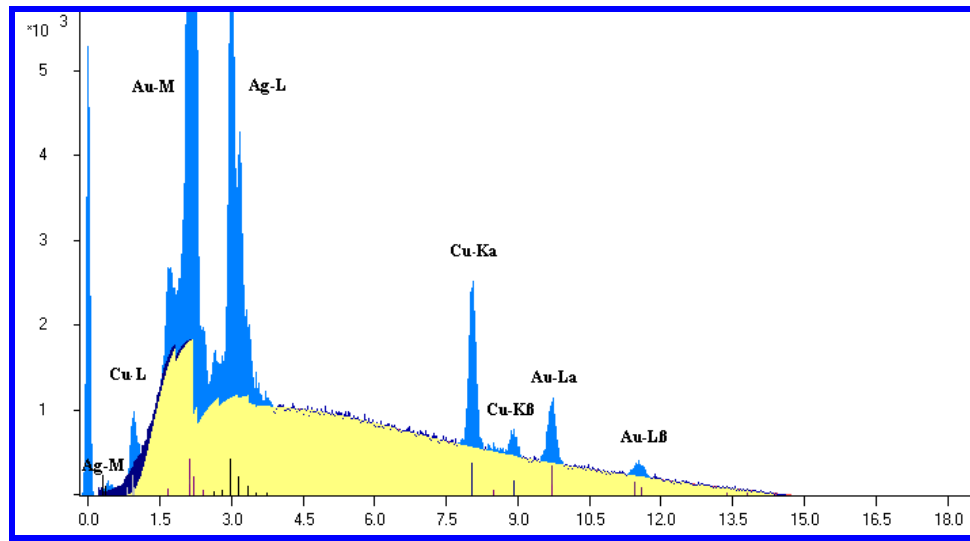


## Absorption der erzeugten Röntgenstrahlung in der Probe

Auf dem Weg vom Entstehungsort zum Detektor haben die Röntgenquanten Wechselwirkungen:

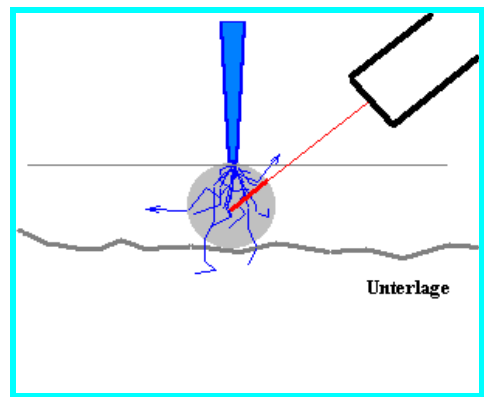
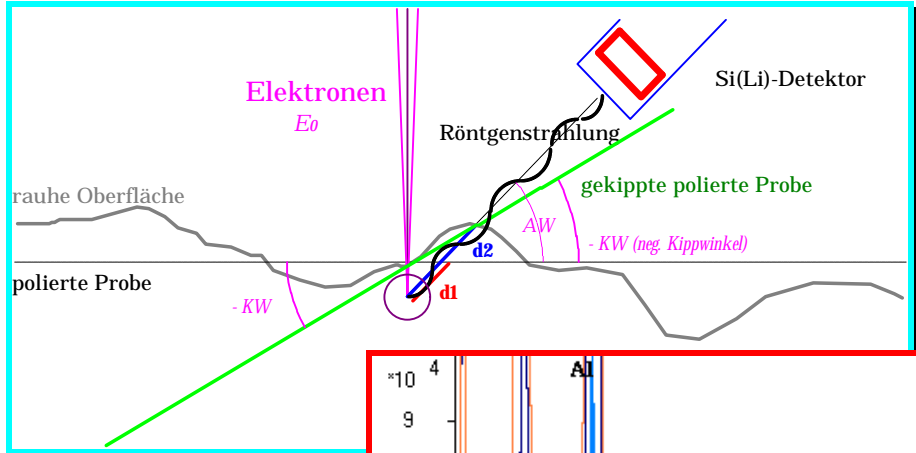


$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-(\mu/\rho) \rho d}$$



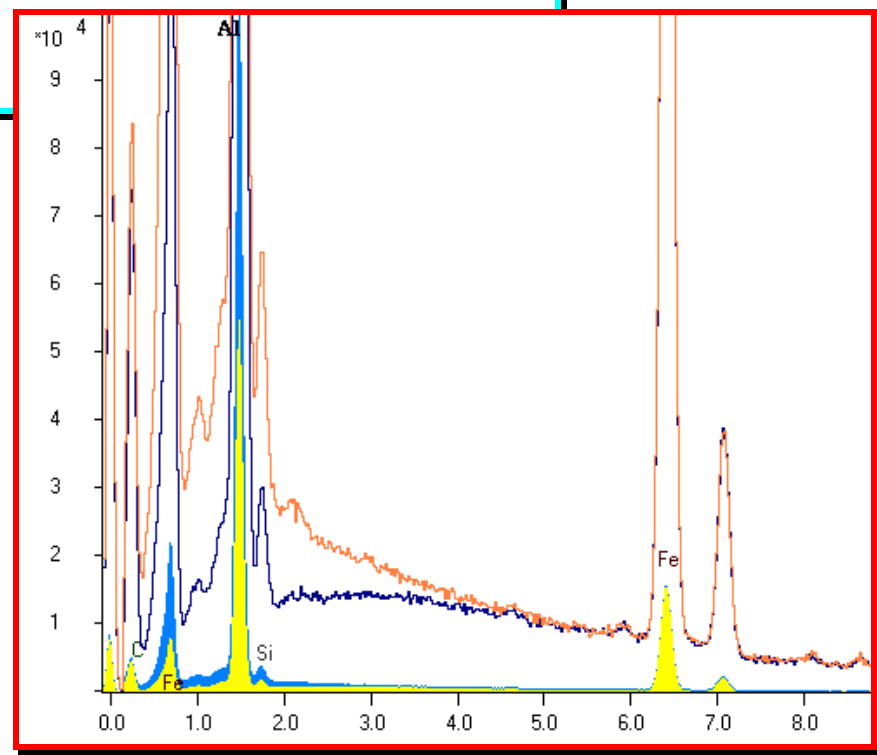
**EDAX**

# Absorption der erzeugten Röntgenstrahlung in der Probe



rauh Oberflächen

Die Selbstabsorption ist der dominierende Effekt in der quantitativen ESMA



## Absorptionseffekte bei

- Einschlüssen
- Partikeln
- ... undef. Geometrie

Zwei Spektren derselben Fe/Al-Probe bei +20° bzw. mit -20° Probenkippung



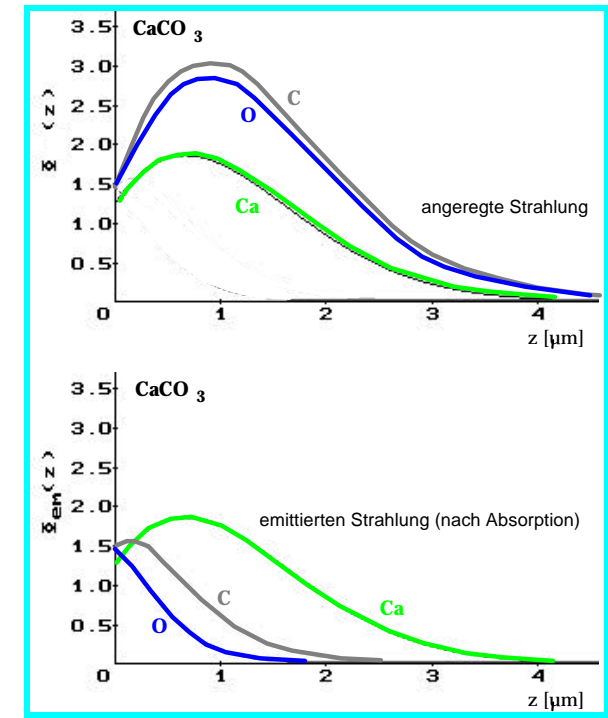
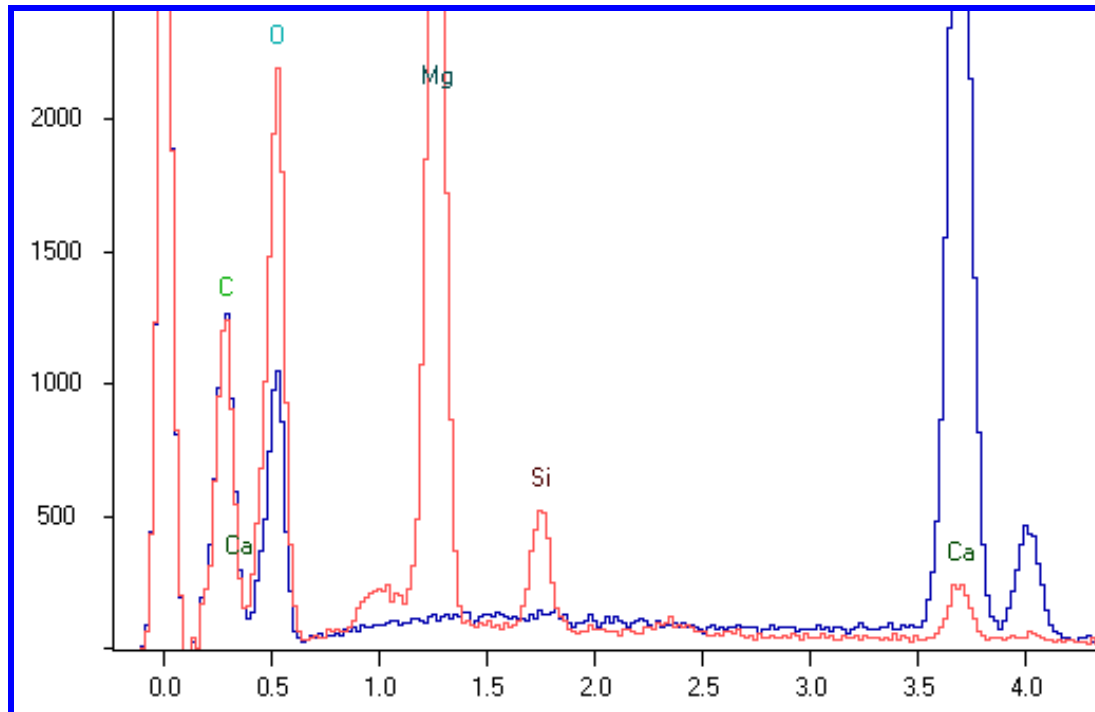
# Absorption der erzeugten Röntgenstrahlung in der Probe

"Anormale" Absorption bei niedrigen Energien (leichte Elemente)

Oberflächensensibilität !

blau:  $\text{CaCO}_3$ -Spektrum

rot: Spektrum einer  $\text{MgCO}_3$ -Probe



Die Verhältnisse O-Peak / C-Peak beider Spektren unterscheiden sich wesentlich trotz gleichem atomarem Verhältnis!  
 Grund: Ca-L Absorption des  $\text{CaCO}_3$

## Grundlagen zur standardfreien Berechnung der Konzentrationen

$$N_{i\text{ch}} = \frac{d\Omega}{4\pi} i_0 t \varepsilon_i \omega_i q_i c_i (ZAF)_{i\text{ch}}$$

standardfrei:  $\Sigma c_i = 100\%$  notwendig

$d\Omega / 4\pi$	Raumwinkel des Detektors	
$i_0 t$	Zahl der Inzidenzelektronen	
$\varepsilon_i$	Detektoreffektivität für Röntgenstrahlung der charakteristischen Energie des betrachteten Elementes $i$	
$\omega_i$	Fluoreszenzausbeute	
$q_i$	relative Emissionsrate	
$c_i$	primär erzeugte Zahl an Vakanzen der betrachteten Schale	
$Z$	Konzentration des Elementes $i$ in % Masseanteil	
$S$	S-Faktor (Elementabhängigkeit der Anregung)	$S R \rightarrow Z$
$R$	Rückstreuungkorrektur	
$A$	Absorptionskorrektur	
$F$	Fluoreszenz durch andere, höherenergetische Strahlung	





## Grundlagen zur standardfreien Berechnung der Konzentrationen

$$(P/U)_i = \frac{N_{i^{ch}}}{N_{i^{br}}} = c_i \omega_i q_i \frac{[S R A (1 + F_C + F_B)]_{i^{ch}}}{[S R A]_{i^{br}}}$$

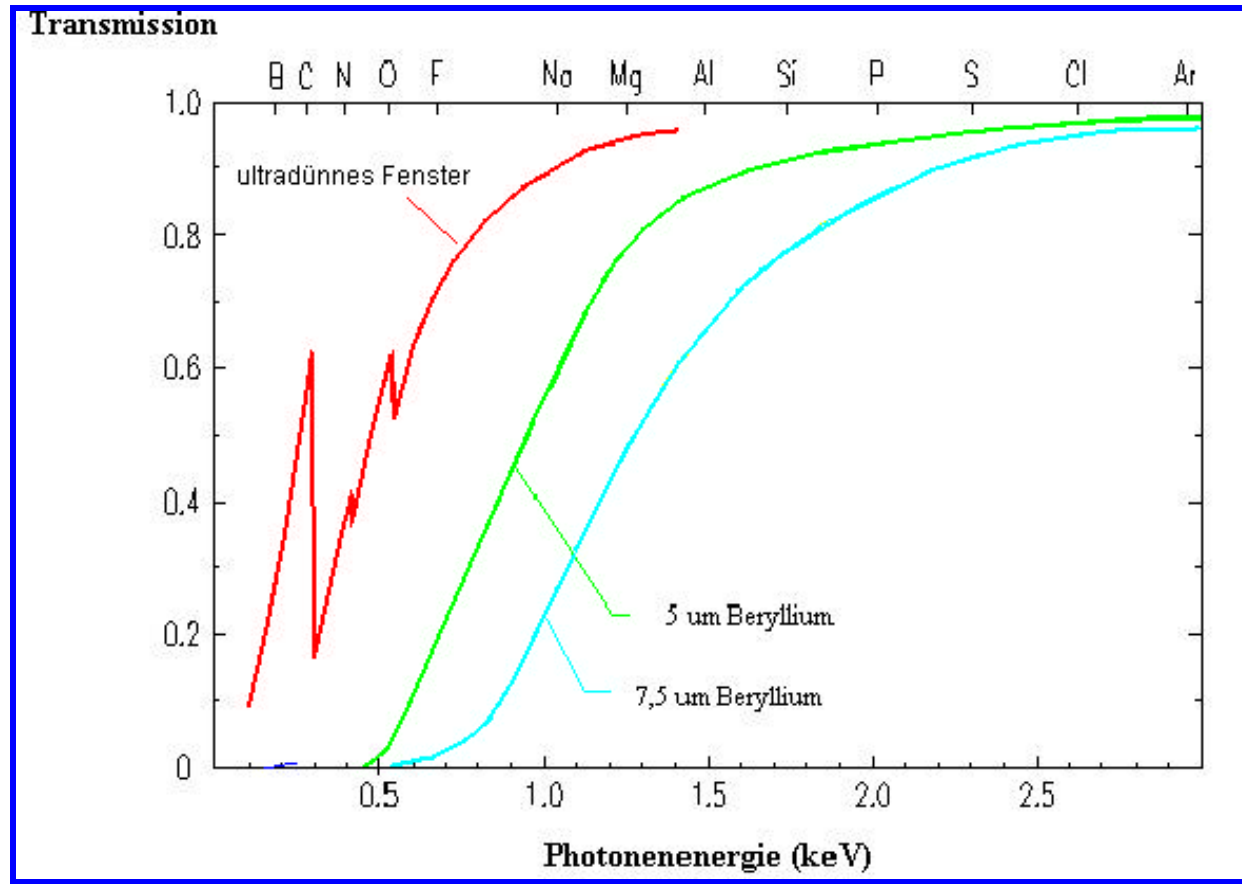
standardfrei lösbar

$\omega_i$	Fluoreszenzausbeute	
$q_i$	relative Emissionsrate	
$c_i$	primär erzeugte Zahl an Vakanzen bzw Bremsstrahlungsakte der betrachteten Schale	
S	Rückstreukorrektur	
R	Absorptionskorrektur	
A	Fluoreszenz durch andere, höherenergetische charakteristische Strahlung	
$F_C$	Fluoreszenz durch Bremsstrahlung	
$F_B$		

S R → Z



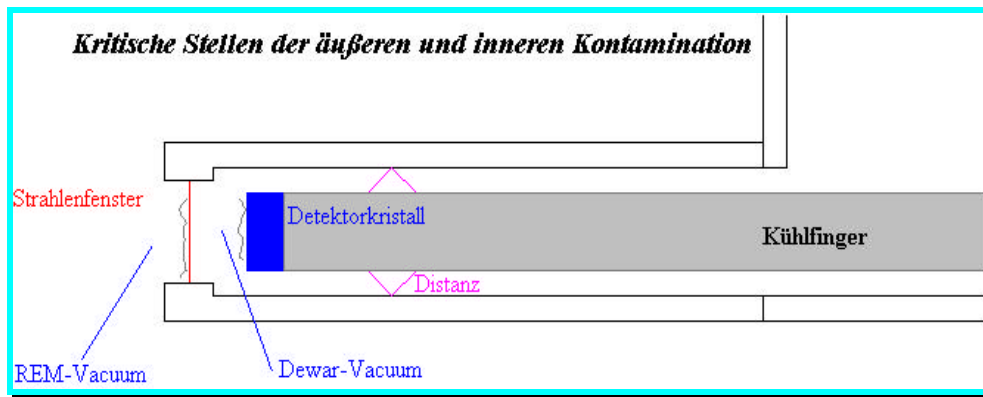
## Der energiedispersive Röntgendetektor



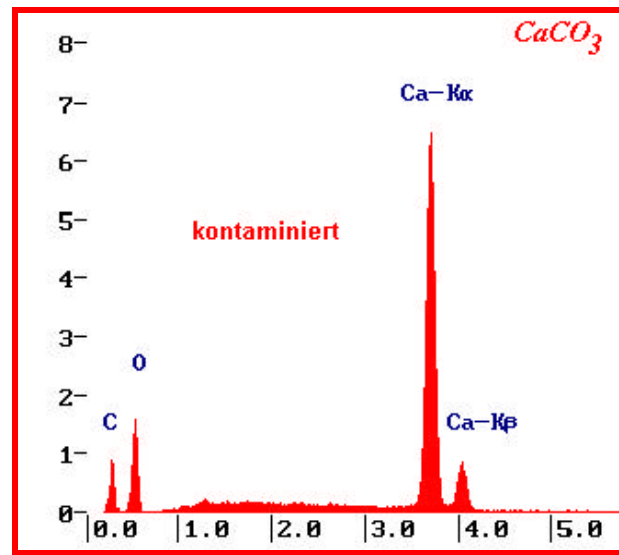
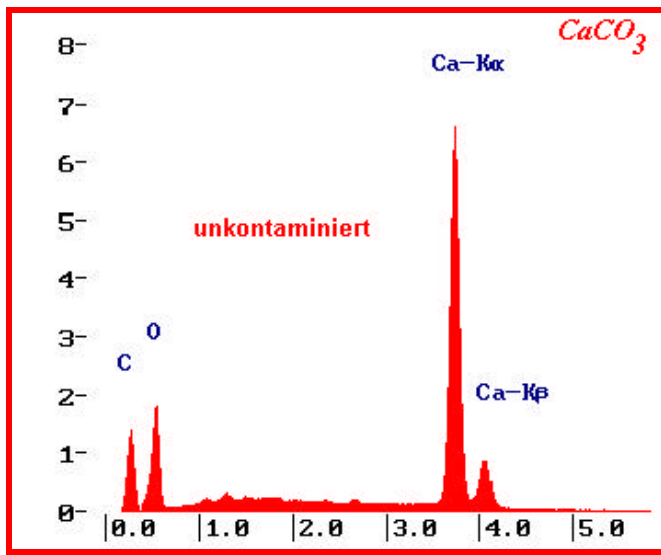
Detektoreffektivität im niederenergetischen Bereich



# Der energiedispersive Röntgendetektor



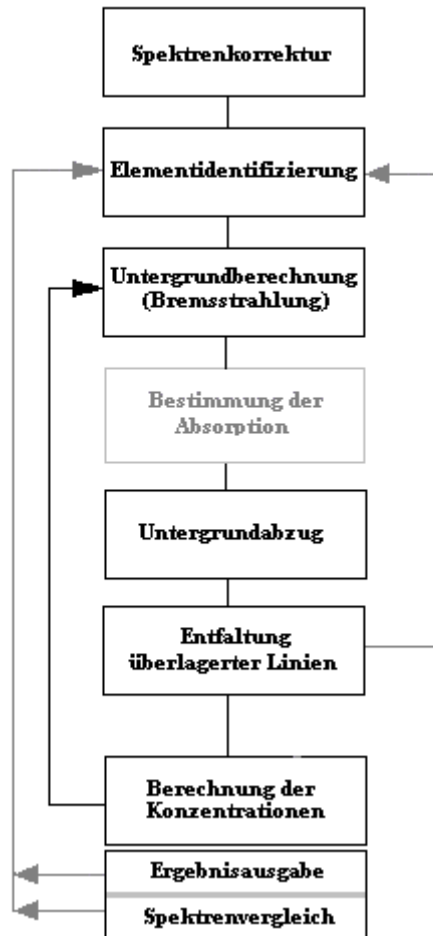
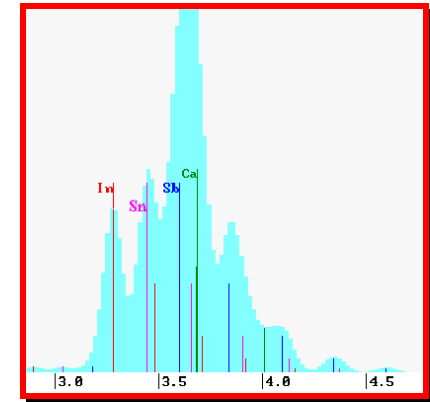
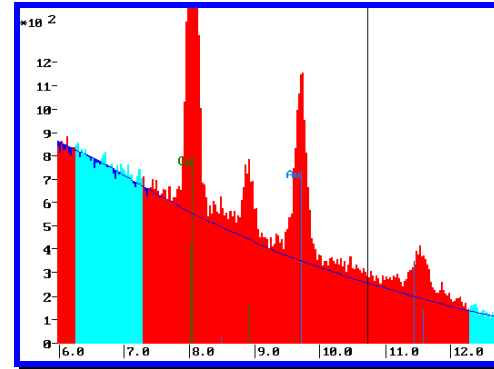
Sauberes Vacuum im und außerhalb des Detektors erforderlich!



Regelmäßige  
Überprüfung der  
Detektoreffektivität als  
Basis für zuverlässige  
Analyseergebnisse

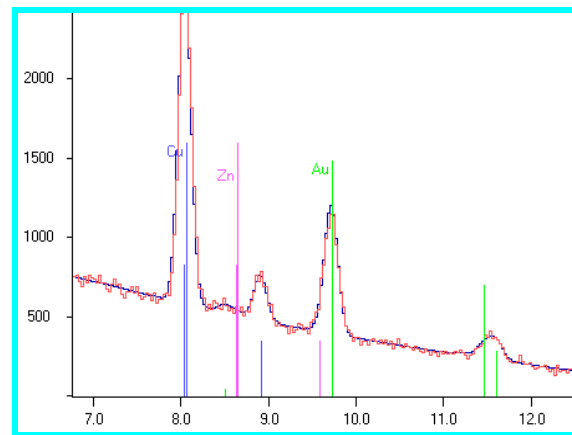


# Spektrenauswertung



\*\*\* Ergebnisse \*\*\*

Elem/Linie	P/U	R	F	c	c(100%)	Vertr.	h
Si K-ser	@ 2.0	1.04333	1.00530	0.53	0.54	+- 0.24	*
Ag L-ser	@ 74.1	1.06741	1.02500	26.81	26.98	+- 9.22	*
Cu K-alpha	@ 30.9	1.11165	1.21346	14.27	14.36	+- 1.18	
Cl K-ser	@ 1.6	1.06164	1.02110	0.40	0.40	+- 0.21	<
Zn K-alpha	@ 0.5	1.11481	1.27973	0.26	0.26	+- 0.29	<
Au L-alpha	@ 19.3	1.12005	1.12054	57.11	57.47	+-10.40	*
-----							
standardfrei				99.37	100.00		[1σ]



## Optimierung der Anregungsbedingungen

Optimum zwischen:

- **Anregung der charakteristischen Strahlung**

→ alle Elemente anregen,  $E_0$  möglichst groß

→ Maximum des Wirkungsquerschnittes bei  $U_0 = E_0 / E_c \approx 2$

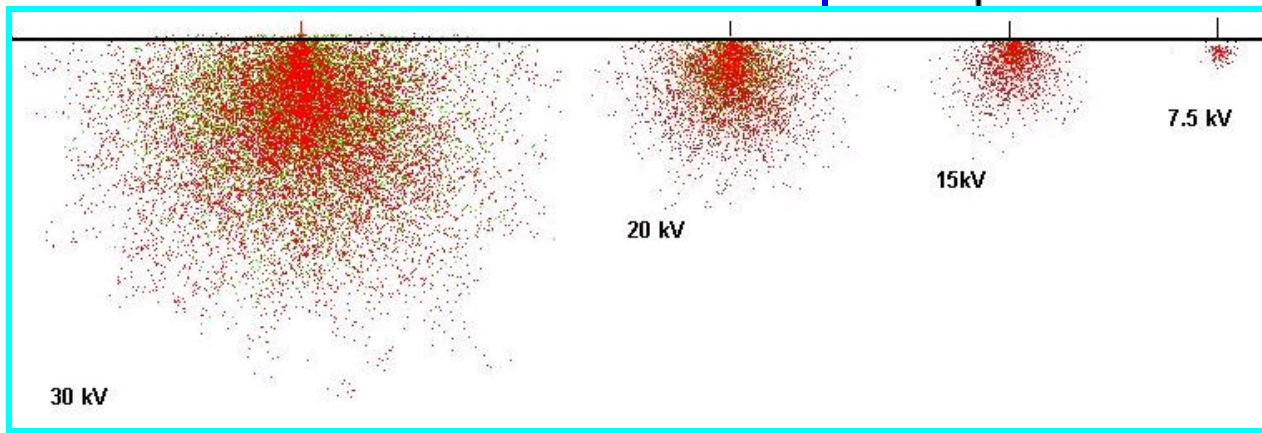
- **Absorption der angeregten Strahlung**

→ geringe Entstehungstiefe der charakterist. Strahlung,  $E_0$  möglichst klein

Mit der primären Elektronenenergie und der Wahl, welche Linienserie eines Elementes analysiert werden soll, wird auch eine unterschiedliche **Oberflächensensibilität und laterale Auflösung** der EDX-Analyse eingestellt.

rot: Pb-M / grün: Pb-L

$E_c \backslash E_0$	30 keV	20 keV	15 keV	7.5 keV
Pb-L 13.04 keV	$U_0 = 2.3$ 4.8 $\mu\text{m}$	1.5 $\mu\text{m}$	0.4 $\mu\text{m}$	—
Pb-M 2.48 keV	5.9 $\mu\text{m}$	2.6 $\mu\text{m}$	1.4 $\mu\text{m}$	$U_0 = 3.0$ 0.33 $\mu\text{m}$



## Genauigkeit und Nachweisgrenzen der Analyseergebnisse

### Statistische Fehler:

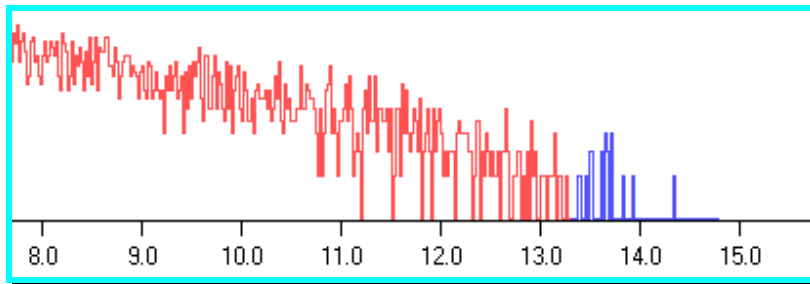
Annahme:

Peak (brutto): 10000 Impulse

Untergrund: 500 Impulse

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta B}{(B-U)} + \frac{\Delta U}{(B-U)} \rightarrow \mathbf{1.3\% (1s)}$$

$$\frac{\Delta P/U}{P/U} = \frac{\Delta B}{(B-U)} + \frac{\Delta U}{(B-U)} * \frac{B}{U} \rightarrow \mathbf{6\%}$$



### Fehler durch Aufladung: Annahme $\pm 100$ eV

$$\Delta N / N = 1.67 * \Delta E_0 / (E_0 - E_C)$$

$$\Delta P/U / P/U = 0.67 * \Delta E_0 / (E_0 - E_C)$$

Zn-K Strahlung,  $E_0 = 15$  keV:  $DN/N \gg \mathbf{3\%}$

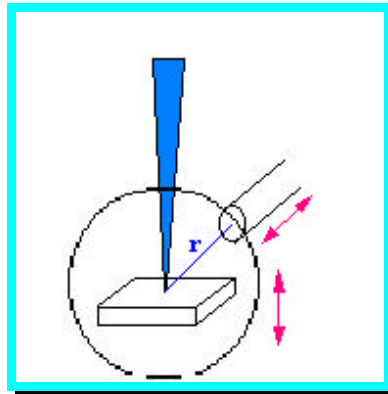
$DP/U / P/U \gg \mathbf{1.2\%}$

### Geometriefehler:

Detektorpositionier.:  $\pm 0.1$  mm

Analysenfehler: ca.  $\mathbf{1.8\%}$ .

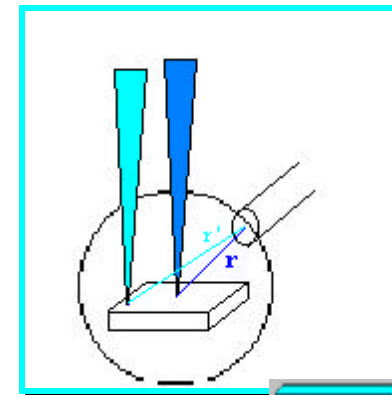
standardfrei:



Ortsfehler von:  $\pm 150$  mm

Analysenfehler: ca.  $\mathbf{1.5\%}$ .

$\mathbf{0\%}$  standardfrei:



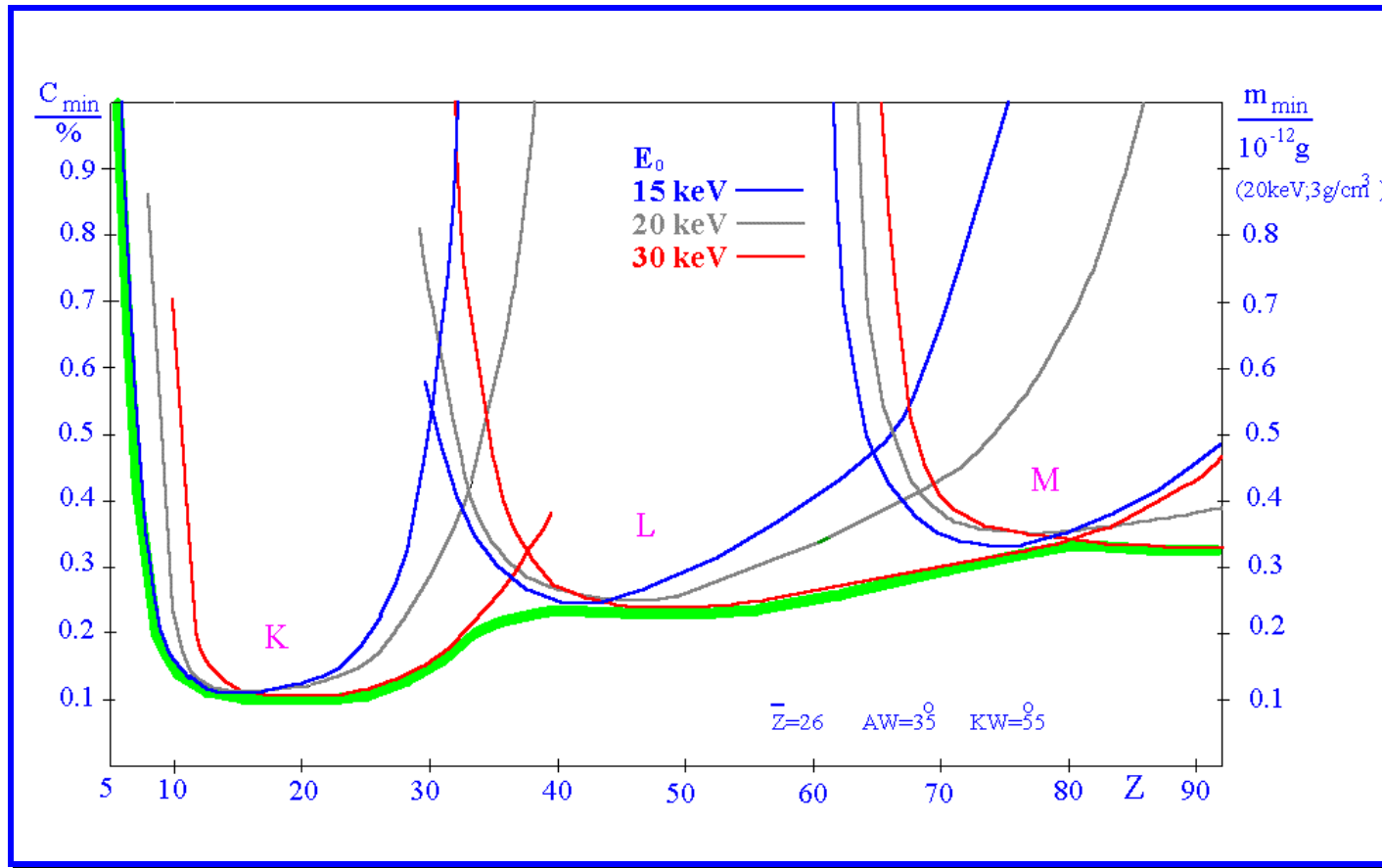
$\mathbf{0\%}$



**EDAX**

# Nachweisgrenzen der energiedispersiven ESMA

für „dicke“ Proben



## Stichworte zum Vortrag:

### **Erzeugung der Röntgenstrahlung durch Elektronen:**

- Die Analytische Praxis im Elektronenmikroskop liefert Untersuchungsobjekte, die in ihrer Oberflächenbeschaffenheit nicht definiert sind, Standardvergleichsverfahren versagen.
- Die im dargestellten Beispiel sichtbaren Strukturen von wenigen  $\mu\text{m}$  können einzeln mit dem Elektronenstrahl erfaßt und elementanalytisch untersucht werden.
- Die Anregung der charakteristischen Strahlung erfolgt durch Herausschlagen von Elektronen innerer Schalen der Elektronenhülle und durch einen anschließenden Übergang eines Elektrons der äußeren Schalen auf diese Vakanz. Die freiwerdende Energie wird in Form eines Röntgenquants abgegeben (konkurrierend: Auger- Elektron)
- Für den Analytiker sind die mittlere Entstehungstiefe der Röntgenquanten, die Ortsauflösung und Kenntnisse über die optimale Anregung der Röntgenstrahlung von Bedeutung.
- Elektronen können auch im Coulomb-Feld der Atomkerne abgelenkt (beschleunigt) werden und erzeugen Bremsstrahlung (kontinuierliches Spektrum, nicht direkt elementcharakteristisch)

### **Absorption der erzeugten Röntgenstrahlung in der Probe:**

- Die in der Tiefe der Probe erzeugten Röntgenquanten können auf dem Wege zum Detektor absorbiert werden (Selbstabsorption).
- Das Massenschwächungsgesetz beschreibt diesen Vorgang quantitativ.
- Der Massenschwächungskoeffizient hat Sprünge (Diskontinuitäten) in seinem energetischen Verlauf auf Grund des diskreten Aufbaus der Elektronenhülle der Atome.
- Das Verständnis der Selbstabsorption in der Probe ist Voraussetzung zur Interpretation des Aussehens der Röntgenspektren, speziell des Bremsstrahlungsuntergrundes.
- Die Selbstabsorption ist der dominierende Effekt bei der quantitativen Auswertung der im REM gemessenen Spektren (undefinierte Situation bei rauen Oberflächen, Einschlüssen, Partikeln usw.).
- Eine Probe wurde  $20^\circ$  zum Detektor und in einer zweiten Messung  $20^\circ$  vom Detektor weg gekippt. Beide



Spektren derselben Probe unterscheiden sich signifikant.

- Im Energiebereich unter 1 keV ergeben sich extreme Absorptionseffekte die dem normalen Verständnis widersprechen können (Beispiel: Röntgenstrahlung größerer Energie wird stärker geschwächt!)

### **Grundlagen zur Berechnung der Konzentrationen:**

- Die Grundgleichungen zur Berechnung der Konzentrationen werden angegeben.
- Das Gleichungssystem ist standardfrei nur lösbar, wenn die Normierungsbeziehung hinzugezogen wird.
- Bei Auswertung der P/U-Verhältnisse ist die Lösung des Gleichungssystems direkt möglich.

### **Der energiedispersive Röntgendetektor:**

- Moderne Systeme mit einem ultradünnen Fenster detektieren Röntgenstrahlung ab 100 eV.
- Die hohe Empfindlichkeit für sehr weiche Röntgenstrahlung erfordert größere Sorgfalt bei der Herstellung und Charakterisierung der Röntgenspektrometer.

### **Spektrenauswertung:**

- Es sind eine Reihe von typischen Bearbeitungsschritten bei der Auswertung energiedispersiver Röntgenspektren notwendig.
- Nach einer Spektrenkorrektur (Escape-Effekt) wird das Spektrum qualitativ ausgewertet. Anschließend müssen der Untergrund bestimmt, überlagerte Linien entfaltet und schließlich die Konzentrationen aus den so aufbereiteten Meßwerten berechnet werden.
- Das moderne System nimmt dem Analytiker diese Arbeit durch die mitgelieferte Software ab.
- Eine Rekonstruktion des Spektrums gibt im Vergleich zum Meßspektrum Aufschluß darüber, ob die Analyseergebnisse vertrauenswürdig sind. Ein wichtiges Kriterium ist die Überprüfung der Summe der Konzentrationen.

### **Optimierung der Anregungsbedingungen:**

- Durch die Auswahl der charakteristischen Linie des Elementes zur Quantifizierung und durch die Einstellung der primären Elektronenenergie werden Oberflächensensibilität und laterale Auflösung der Analyse bestimmt.
- Immer ist ein Kompromiß zwischen optimaler Anregung und möglichst geringer Absorption zu suchen.

### **Genauigkeit und Nachweisgrenzen der Analysenergebnisse:**

- Es wird ein Beispiel für die zu erwartenden statistischen Fehler und ein kleiner Ausschnitt möglicher systematischer Fehler gegeben. Die Abschätzungen zeigen, daß eine Analysengenauigkeit unter 3% nicht erwartet werden kann.
- Die Verlängerung der Meßzeit wesentlich über 5 Minuten pro Spektrum (bei ca. 2000 cps) bringt zwar eine weitere Reduzierung der statistischen Fehler, die systematischen Fehler begrenzen jedoch die Genauigkeit und können teilweise sogar größer werden (Probenkontamination, flüchtige Elemente, ...).
- Die Nachweisgrenzen liegen bei typisch 0.1% und sind im Zeitalter der Spurenelementanalytik eher bescheiden. Aber in Verbindung mit der Ortsauflösung werden im REM absolute Nachweisgrenzen von 0.1 pg erreicht. Das rechtfertigt den Begriff Mikroanalyse und ist mit keinem anderen Gerät der instrumentellen Analytik im Laboraufbau erreichbar. Erwähnenswert ist noch der relativ gleichmäßige Nachweis aller Elemente in einer Messung. Dies unterscheidet die ESMA zu anderen Spektrometriemethoden, die sehr oft eine hohe Selektivität bei gegebener Anregung aufweisen, für manche Elementgruppen besser und für andere schlechter funktionieren.



© Frank Eggert

<http://www.mikroanalytik.de/>