

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 51 (1978)
Heft: 2

Artikel: Quantitative Spurenanalyse mit ioneninduzierter Röntgenstrahlung
Autor: Bonanai, G. / Stoller, Ch. / Stöckli, M.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-114948>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 09.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Quantitative Spurenanalyse mit ioneninduzierter Röntgenstrahlung

von G. Bonani, Ch. Stoller, M. Stöckli, M. Suter und W. Wölfl

Lab. f. Kernphysik, Eidg. Technische Hochschule, 8093 Zürich

(13. I. 1978)

Abstract. When characteristic X-rays are excited by means of an ion beam in the MeV/AMU range and measured with a high resolution Si(Li)-detector, all trace elements with $Z \geq 10$ can be determined simultaneously in any solid specimen. It is shown that the highest sensitivity in this multi-element analysis method is not obtained with heavy ions, but with protons having energies between 2 and 4 MeV. With these projectiles a concentration sensitivity of 0.1–1 ppm is obtained for all elements. This is about 2–3 orders of magnitude better compared to electron induced X-ray spectroscopy. Small samples down to a few micrograms can be analysed with the same sensitivity. The advantages and limitations of this analytical method are discussed.

1. Einleitung

Bei der Bestrahlung neutraler Targetatome mit Photonen oder Elektronen werden nicht nur die äusseren Elektronenschalen ionisiert, sondern es werden stets auch Fehlstellen in den innersten Schalen erzeugt. Beim Auffüllen solcher Leerstellen durch Elektronen aus den äusseren Schalen wird charakteristische Röntgenstrahlung (oder Augerelektronen) emittiert, die zur Elementenanalyse verwendet werden kann. Erfolgt die Anregung der Atome nicht wie bisher üblich mit Elektronen, sondern mit Protonen, so kann die Empfindlichkeit dieser altbekannten physikalischen Elementenbestimmungsmethode erheblich gesteigert werden. Werden zur Messung der Röntgenspektren hochauflösende Si(Li)-Halbleiterdetektoren verwendet, so erhält man eine neue, vielseitige Spurenanalysenmethode, mit der in einem einzigen Messvorgang sämtliche in einer Probe vorhandenen Spurenelemente mit Ordnungszahlen grösser als 10 gleichzeitig bestimmt werden können.

Die Nachweisempfindlichkeit der protonen- und der elektroneninduzierten Röntgenfluoreszenzanalyse wird im wesentlichen durch Bremsstrahlung begrenzt, die aus der Wechselwirkung der geladenen Teilchen mit dem Probenmaterial herrührt. In den ionen-induzierten Röntgenspektren besteht der Untergrund zur Hauptsache aus Bremsstrahlung von Sekundärelektronen, die durch die einfallenden Ionen im Target erzeugt werden. Diese Elektronen werden durch denselben Prozess erzeugt wie die *K*- und *L*-Leerstellen, welche zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung Anlass geben. In erster Näherung kann somit angenommen werden, dass das Verhältnis von charakteristischer Röntgenstrahlung des Spurenelementes zu

dem von der Matrix verursachten Untergrund (Sekundärelektronenbremsstrahlung) unabhängig von der Ionenart ist. Für Protonen und Sauerstoff verschiedener Energien werden aus den Messungen der Emissionswirkungsquerschnitte für charakteristische Röntgenstrahlung und der Untergrundstrahlung die optimalen Bedingungen und Grenzen dieser Analysenmethode ermittelt.

Die Nachweisempfindlichkeit der proton-induzierten Röntgenanalyse ist im Vergleich zu derjenigen der elektron-induzierten um einen Faktor 100–1000 besser. Da selbst kleinste Probenmengen von wenigen μg noch mit dieser hohen Empfindlichkeit analysiert werden können und zur Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung geladene Teilchen verwendet werden, liegt es nahe, zur Analyse auch fein fokussierte Protonenstrahlen zu benutzen. Der Aufbau der 'Protonen-Mikrosonde' und erste Resultate werden in Nuclear Instruments and Methods veröffentlicht.

Anhand von praktischen Beispielen werden die Möglichkeiten der proton-induzierten Röntgenanalysenmethode (abgekürzt PIXE = Particle Induced X-ray Emission) gezeigt.

2. Messanordnung und Elektronik

Zur Messung der ionen-induzierten Röntgenstrahlung wurde eine zylindrische Streukammer konstruiert, bei der der Targethalter zur Vergrößerung des Raumwinkels des Röntgendetektors bezüglich der Kammerachse exzentrisch montiert ist. Um den Aufbau von Kohlenstoffschichten auf den Targetoberflächen während der Bestrahlung soweit wie möglich zu verhindern, wurden in ein 80 cm langes Strahlrohrstück vor der Streukammer und in die Kammer selbst Kälteschilde eingebaut, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden können. Mittels Quadrupollinsen wird der Ionenstrahl auf einer Quarzscheibe, die auf dem Targethalter montiert ist, fokussiert. Diese Anordnung erweist sich gegenüber den Systemen, bei denen der Ionenstrahl durch Eintrittskollimatoren begrenzt wird, als günstiger, da der durch Streustrahlung verursachte Untergrund wesentlich kleiner ist. Die durch die dünnen Targetfolien hindurchtretenden Ionen werden in einem Faraday-Käfig gestoppt. Die schweren Ionen ändern beim Durchgang durch die Targetfolien ihren Ladungszustand und erzeugen dort vor allem auch Sekundärelektronen. Damit die integrierte Ladung trotzdem genau gemessen werden kann, wurde die gesamte Streukammer zusätzlich elektrisch isoliert montiert. Die von den Targets emittierte Röntgenstrahlung wird unter 90° zur Strahlrichtung mit einem hochauflösenden Si(Li)-Halbleiterspektrometer registriert (Fig. 1). Gleichzeitig werden mit einem Oberflächensperrschichtdetektor die in den Targets elastisch gestreuten Ionen registriert. Mit dieser Messanordnung können Röntgenanregungswirkungsquerschnitte (bzw. absolute Spurenelementkonzentrationen) relativ zum Rutherfordwirkungsquerschnitt bestimmt werden. Diese Messmethode hat den grossen Vorteil, dass die Targetdicken sowie der einfallende Teilchenstrom nicht in die Rechnung eingehen. Mit einer Totzeitkorrekturereinheit werden alle Ereignisse unterdrückt, die innerhalb der Totzeit des Verstärkers des Röntgendetektors und des Analog-Digitalwandlers liegen, d.h. die elastisch gestreuten Teilchen sind ein direktes Mass für die effektive Messzeit. Zur Kontrolle wird der einfallende Teilchenstrom über einen Strom-Frequenzwandler ebenfalls gemessen. Die Streukammer und das Röntgenspektrometer sind mit Beryllium-Fenstern versehen, zwischen denen Absorber eingefügt werden können. Die geometrischen Daten der Messanordnung sind in Tab. 1 zusammengestellt.

N_i ($i = K, L, \dots$) kann der Emissionswirkungsquerschnitt σ_i^E für K - und L -Röntgenstrahlung nach der folgenden Formel berechnet werden:

$$\sigma_i^E = \frac{N_i}{N_{El}} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Ruth}} \cdot \frac{\Omega_{El}}{\Omega_X} \cdot \frac{4\pi}{\varepsilon\tau} \cdot \frac{1}{k} \text{ (barn)}. \quad (1)$$

Der Emissionswirkungsquerschnitt $\sigma_i^E = \sigma_i^I \cdot \omega_i$ kann als Produkt des Ionisationswirkungsquerschnittes σ_i^I und der Fluoreszenzausbeute ω_i (Tab. 2 und 3) geschrieben werden. Die Grösse k (Tab. 2 und 3) gibt die relative Intensität des beobachteten Ueberganges an. N_{El} ist die Anzahl der in den Raumwinkel Ω_{El} (Tab. 1) elastisch gestreuten Teilchen; $(d\sigma/d\Omega)_{\text{Ruth}}$ ist der Rutherfordstreuquerschnitt. τ berücksichtigt die Absorption der Röntgenstrahlung durch die Be-Fenster und den Absorber [2]. Die Ansprechwahrscheinlichkeit ε des Röntgendetektors (Fig. 2) wurde mit Hilfe von absolut geeichten radioaktiven Quellen und relativen K/L -Röntgenintensitäten bestimmt [3]. Die Targetfolien waren hinreichend dünn (30–200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), so dass für die Bestimmung der Röntgenwirkungsquerschnitte der Energieverlust des Projektils sowie die Selbstabsorption der Röntgenstrahlung in den Targetfolien vernachlässigt werden konnten. Selbst für Au sind diese Korrekturen kleiner als 1%.

Figur 3 zeigt den allgemeinen Verlauf des Emissionswirkungsquerschnittes σ_i^E für charakteristische Röntgenstrahlung in Funktion der Projektilenergie pro Nukleon.

Tabelle 2

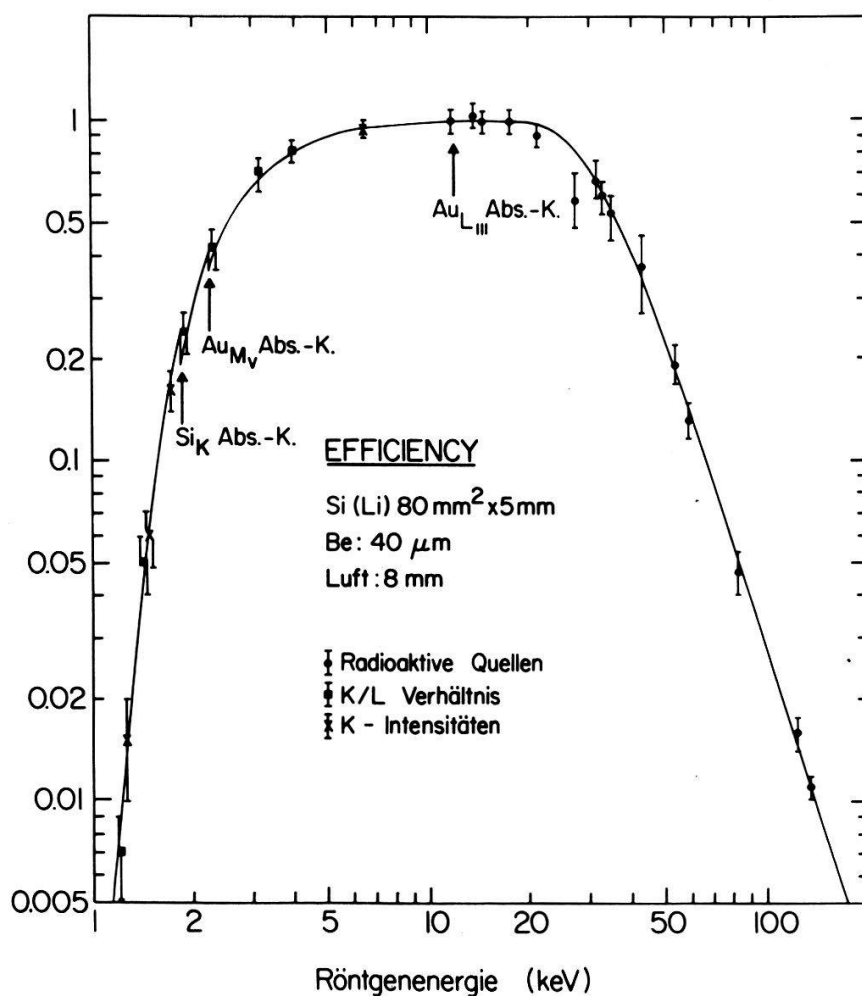
Relative K -Intensitätsverhältnisse und K -Röntgenemissionswirkungsquerschnitte in barn für 3-MeV-Protonen. Die Fluoreszenzausbeuten ω_K sind 'gefittete' experimentelle Werte von W. Bambynek et al. [6]. Die theoretischen Intensitätsverhältnisse sind Berechnungen von Scofield [7].

Element	Z_2	$\omega_K \pm \Delta\omega_K$ [6]	$I(K_\beta)/I(K_\alpha)$		$\sigma_K^E(Z_2)$ (barn)
			[7]	Experiment	
Mg	12	0.030	—	—	1099 \pm 88
Al	13	0.038 \pm 0.003	0.0134	—	1088 \pm 87
Si	14	0.047 \pm 0.008	0.0294	—	1000 \pm 80
S	16	0.082 \pm 0.010	0.0659	—	846 \pm 59
Cl	17	0.094 \pm 0.005	0.0862	0.0809 \pm 0.0054	695 \pm 50
K	19	0.138 \pm 0.013	0.1211	0.1169 \pm 0.0033	535 \pm 35
Ca	20	0.163 \pm 0.016	0.1315	0.1271 \pm 0.0016	485 \pm 32
Ti	22	0.219 \pm 0.018	0.1355	0.1322 \pm 0.0041	370 \pm 20
Cr	24	0.282 \pm 0.007	0.1337	0.1323 \pm 0.0035	281 \pm 14
Mn	25	0.314 \pm 0.023	0.1385	0.1382 \pm 0.0020	218 \pm 11
Fe	26	0.347 \pm 0.008	0.1391	0.1362 \pm 0.0030	176 \pm 6
Co	27	0.366 \pm 0.027	—	0.1389 \pm 0.0028	135 \pm 6
Ni	28	0.414 \pm 0.028	0.1401	0.1362 \pm 0.0015	119 \pm 5
Cu	29	0.445 \pm 0.009	0.1379	0.1377 \pm 0.0016	97.2 \pm 3.9
Ge	32	0.540 \pm 0.026	0.1504	0.1474 \pm 0.0025	54.4 \pm 3.0
Se	34	0.596 \pm 0.032	0.1624	0.1610 \pm 0.0027	34.2 \pm 1.7
Sr	38	0.691 \pm 0.026	0.1831	0.1804 \pm 0.0035	12.3 \pm 0.6
Nb	41	0.748 \pm 0.032	—	0.2057 \pm 0.0040	6.80 \pm 0.30
Ag	47	0.830 \pm 0.025	0.2130	0.2132 \pm 0.0060	1.93 \pm 0.10
Cd	48	0.840 \pm 0.029	—	0.2149 \pm 0.0048	1.47 \pm 0.07
In	49	0.850 \pm 0.029	—	0.2174 \pm 0.0030	1.12 \pm 0.06
Sn	50	0.859 \pm 0.028	0.2230	0.2237 \pm 0.0032	0.94 \pm 0.05
I	53	0.882 \pm 0.028	—	0.2222 \pm 0.0038	0.55 \pm 0.03

Tabelle 3

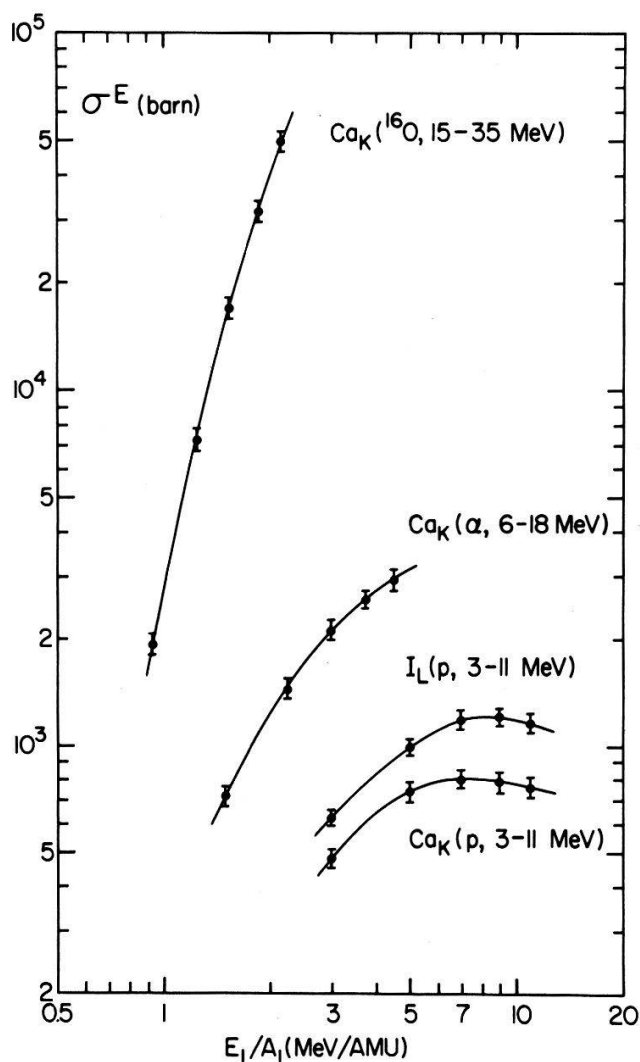
Relative L -Intensitätsverhältnisse und L -Röntgenemissionswirkungsquerschnitte in barn für 3-MeV-Protonen. Die Fluoreszenzausbeuten $\bar{\omega}_L$ sind experimentelle Werte aus [4, 6]. Die relativen Intensitätsverhältnisse für Au und Pb sind Messungen von [8].

Element Z_2	$\bar{\omega}_L \pm \Delta\bar{\omega}_L$ [4, 6]	$I(L_\alpha)/I(L_{\text{tot}})$		$\sigma_L^E(Z_2)$ (barn)
		[8]	Experiment	
Sr	38	0.018 \pm 0.002	—	1667 \pm 133
Ag	47	0.040 \pm 0.005	0.636 \pm 0.018	950 \pm 71
Cd	48	0.046 \pm 0.004	0.607 \pm 0.015	916 \pm 73
Sn	50	0.054 \pm 0.005	0.524 \pm 0.012	800 \pm 56
I	53	0.067 \pm 0.005	0.517 \pm 0.010	630 \pm 45
Au	79	0.340 \pm 0.018	0.571 0.569 \pm 0.008	64.5 \pm 3.2
Pb	82	0.398 \pm 0.020	0.574 0.577 \pm 0.009	50.0 \pm 2.5
U	92	0.510 \pm 0.040	0.590 \pm 0.007	21.8 \pm 1.1



Figur 2

Vergleich zwischen der gemessenen (Punkte) und der berechneten (Kurve) Ansprechwahrscheinlichkeit des Si(Li)-Röntgenspektrometers [3].

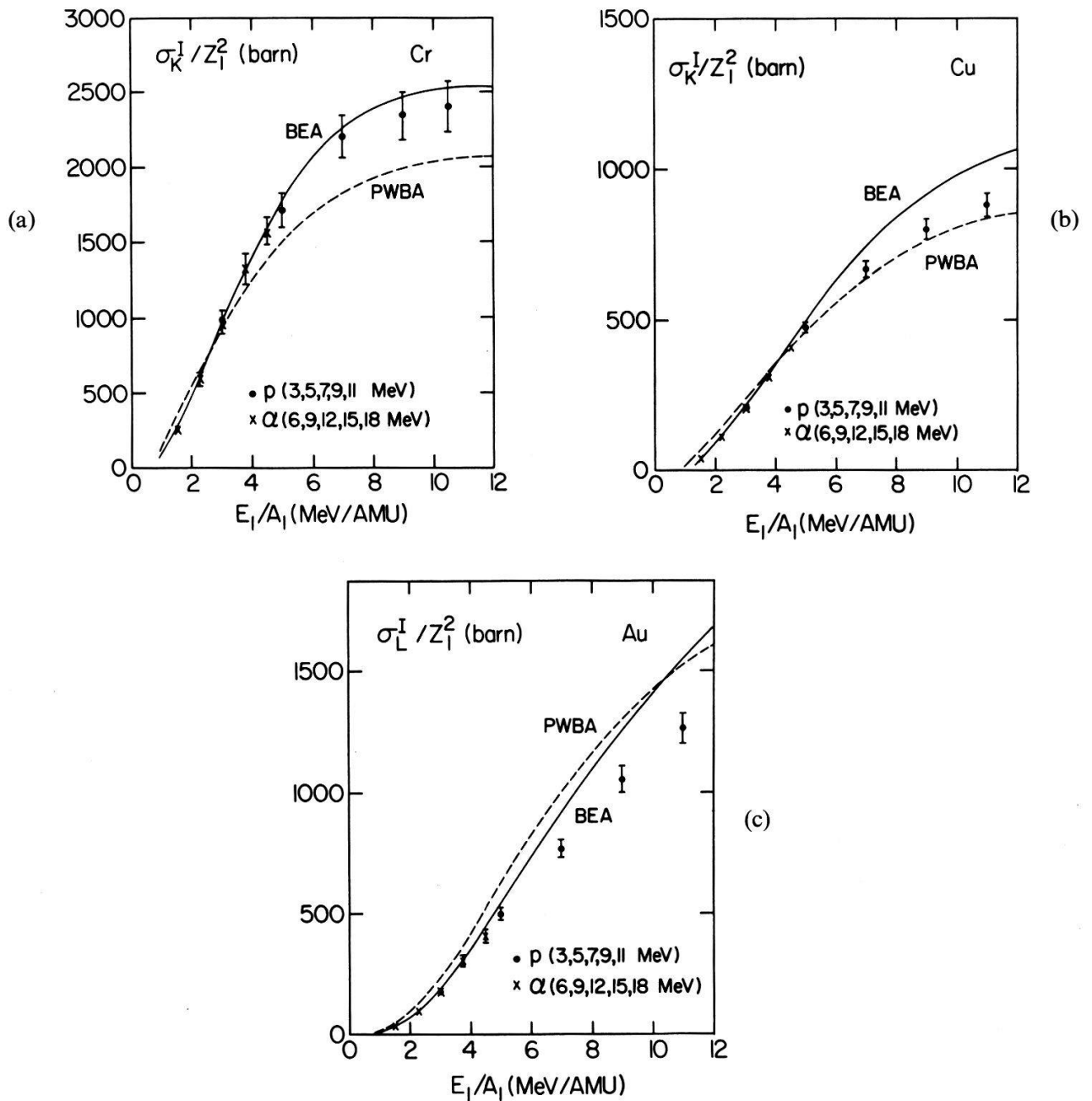


Figur 3

Verlauf des Emissionswirkungsquerschnittes σ_K^E in barn für die K-Röntgenstrahlung von Ca, angeregt durch Protonen und Sauerstoffionen, sowie Alphateilchen, aufgetragen in Funktion der Projektilenergie pro Nukleon, sowie σ_L^E für die L-Röntgenstrahlung von Iod, angeregt durch Protonen. Die eingezeichneten Kurven sollen nur den Verlauf der Anregungsfunktionen verdeutlichen.

Dieser nimmt mit zunehmender Projektilenergie zu und erreicht für die i -Röntgenstrahlung ($i = K, L, \dots$) eines Targetatoms der Ordnungszahl Z_2 ein Maximum nahe der Energie $E_1 \simeq A_1 M / m_e \cdot u_i(Z_2)$, d.h. wenn die Geschwindigkeit des Projektils ungefähr gleich der mittleren Geschwindigkeit der i -Elektronen der Bindungsenergie $u_i(Z_2)$ ist (Kap. 4). Dabei ist m_e die Elektronenmasse und $A_1 M$ die Projektilmasse. Dieses Maximum liegt für die K-Röntgenstrahlung vom Ca bei einer Projektilenergie $E_1/A_1 \simeq 7.4$ MeV/AMU und für die L-Röntgenstrahlung von Iod bei $E_1/A_1 \simeq 8.4$ MeV/AMU. Für höhere Projektilenergien pro Nukleon nimmt der Emissionswirkungsquerschnitt langsam ab.

In Fig. 4 ist für die K-Schale von Cr und Cu sowie für die L-Schale von Au der Ionisationswirkungsquerschnitt dividiert durch das Quadrat der Kernladung des Projektils aufgetragen für Protonen- und Alphaanregung in Funktion der Projektilenergie pro Nukleon. Eingezeichnet sind auch theoretische Voraussagen nach der Born- und Impulsapproximation (Kap. 4). Vergleiche der K-Wirkungsquerschnitte mit den theoretischen Berechnungen zeigen, dass die Impulsapproximation für

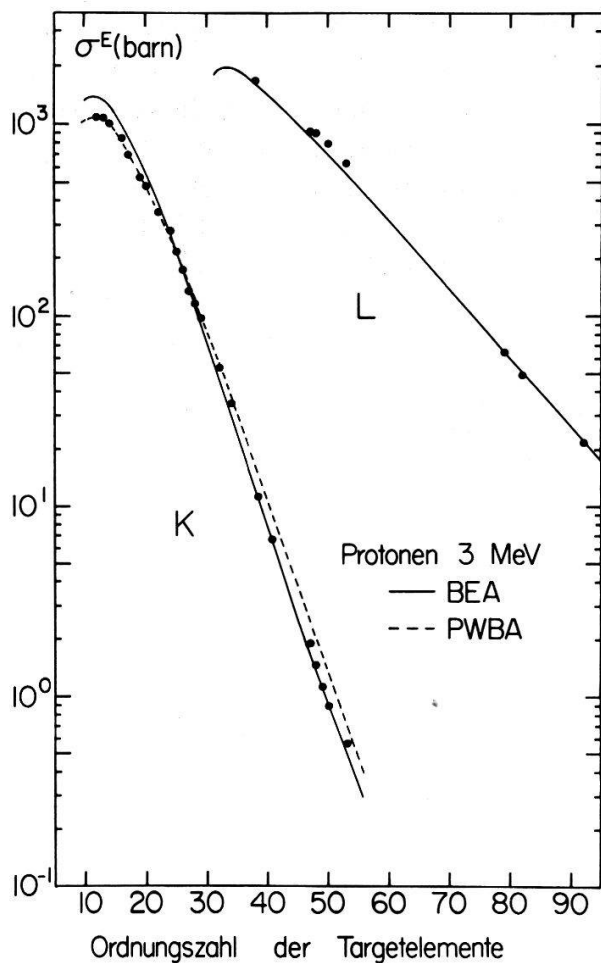


Figur 4a-c

Reduzierter Ionisationswirkungsquerschnitt σ_K^I / Z_1^2 für K -Röntgenstrahlung von Cr und Cu und σ_L^I / Z_1^2 für L -Röntgenstrahlung von Au in Funktion der Projektilenergie pro Nukleon. Die gestrichelten Kurven sind Berechnungen nach der Bornapproximation (PWBA), die ausgezogenen Kurven sind Berechnungen nach der Impulsapproximation (BEA).

Elemente schwerer als Titan im allgemeinen bei den kleineren Projektilenergien ($E_1/A_1 < 4$ MeV/AMU), die Bornapproximation bei den grösseren die besseren Resultate liefert. Die Abweichungen sind in beiden Fällen von der Grössenordnung der experimentellen Fehler. Für die L -Wirkungsquerschnitte liefert die Impulsapproximation bei kleinen Projektilenergien Werte, die innerhalb der experimentellen Fehler mit den gemessenen Wirkungsquerschnitten übereinstimmen.

Für verschiedene Elemente zwischen Mg ($Z_2 = 12$) und U ($Z_2 = 92$) wurde der Emissionswirkungsquerschnitt für die charakteristische K - und L -Röntgenstrahlung mit 3-MeV-Protonen gemessen (Fig. 5). Für alle Elemente wurden mehrere



Figur 5

K- und *L*-Röntgenemissionswirkungsquerschnitte in barn für 3-MeV-Protonen in Funktion der Ordnungszahl Z_2 des Targetelementes. Die gestrichelte und ausgezogene Kurven sind Berechnungen nach der Born- (PWBA) bzw. Impulsapproximation (BEA).

Messungen durchgeführt, die innerhalb der experimentellen Unsicherheiten übereinstimmen. Wirkungsquerschnittmessungen an Targetfolien verschiedener Dicken zeigten erst oberhalb 1 mg/cm^2 deutliche Abweichungen, die durch das Abbremsen des Projektils und die Selbstabsorption der Röntgenstrahlung in der Targetfolie verursacht werden. In den Tabellen 2 und 3 sind die Emissionswirkungsquerschnitte für 3-MeV-Protonen zusammengestellt. Relative Intensitätsverhältnisse und Emissionswirkungsquerschnitte, die mit Protonen höherer Energie, mit Alphateilchen und Sauerstoffionen durchgeführt wurden, sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Die *K*-Röntgenwirkungsquerschnitte der leichteren Elemente (Mg–Ca) sowie die *L*-Wirkungsquerschnitte der Elemente Ge bis I haben einen absoluten Fehler von 6–8%; für die übrigen Wirkungsquerschnitte ist der Fehler kleiner als 5%. Der Fehler wird im wesentlichen durch die Unsicherheit in der Detektoransprechwahrscheinlichkeit (2–5%) bestimmt, da für den niederenergetischen Röntgenenergiebereich ($E_x < 5 \text{ keV}$) keine kalibrierten Standardquellen existieren. Die übrigen Fehler, die von der Bestimmung der Raumwinkel und der Linienflächen, der Totzeitkorrektur, der Unschärfe in der Projektilenergie und den Absorptionskorrekturen durch die Luft und die Be-Fenster herrühren, variieren je im Bereich von 0.1–1%.

Die meisten der in der Literatur angegebenen Messungen von Anregungswir-

kungsquerschnitten für charakteristische *K*- und *L*-Röntgenstrahlung wurden mit Protonen im Energiebereich von 0.5–2 MeV durchgeführt. Sie weisen zum Teil erhebliche Unterschiede auf, da für die Messungen im allgemeinen dicke Targets und zum Teil noch Szintillationsdetektoren verwendet wurden. Wie noch gezeigt wird (Kap. 6 und 7), wird bei der PIXE-Methode die maximale Nachweisempfindlichkeit mit Protonen bei einer Energie von ungefähr 3 MeV erreicht. Es wurden deshalb über einen weiten Elementenbereich genauere Anregungswirkungsquerschnitte bestimmt. Sie erlauben es, Aussagen über den Gültigkeitsbereich der zur Berechnung von Anregungswirkungsquerschnitten verwendeten Approximationen zu machen (Kap. 4).

Die gemessenen Wirkungsquerschnitte stimmen mit neueren Daten innerhalb der angegebenen experimentellen Fehler überein [4, 5].

4. Berechnung der Ionisationswirkungsquerschnitte

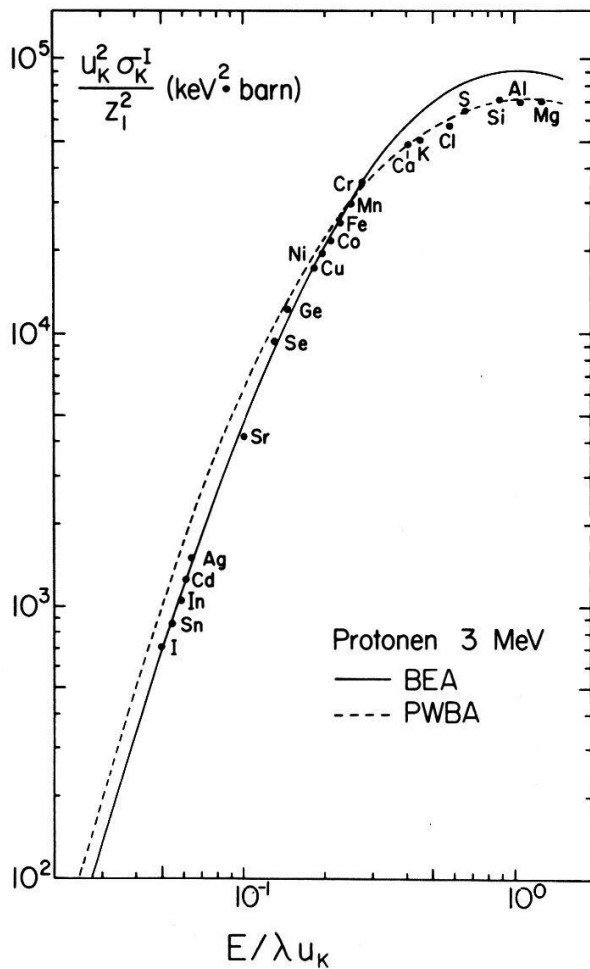
Zur Berechnung der Ionisationswirkungsquerschnitte werden verschiedene Approximationen benützt: die Bornapproximation (PWBA) von Merzbacher und Lewis [9], die Impulsapproximation (BEA) von Garcia [4] und die Stossparametermethode von Bang und Hansteen [10].

Bei der Bornapproximation wird angenommen, dass das einlaufende und gestreute Teilchen durch ebene Wellen beschrieben werden kann, und dass die Lochproduktion eine Folge der Coulombwechselwirkung zwischen dem Projektil und dem gebundenen Elektron ist. Im Gegensatz zur Bornapproximation, wo im wesentlichen die Uebergangswahrscheinlichkeit zwischen einem gebundenen und einem atomaren Kontinuumszustand berechnet wird, behandelt man in der Impulsapproximation die Streuung zwischen dem Projektil mit festem Impuls und einem freien Elektron, dessen Impulsverteilung durch die Bindung an den Targetkern gegeben ist. Bei der Stossparametermethode wird die Ionisationswahrscheinlichkeit in Funktion des Stossparameters berechnet, wobei die Ablenkung des Projektils im Coulombfeld des Targetkernes näherungsweise mitberücksichtigt wird. Ohne diese Korrektur liefert die Stossparametermethode die gleichen Resultate wie die Bornapproximation.

Die Impulsapproximation liefert zunächst für den *K*-Ionisationswirkungsquerschnitt folgendes Resultat:

$$\sigma_K^I(E_1) = \frac{Z_1^2}{u_K^2} \cdot F\left(\frac{m_e \cdot E_1}{A_1 M \cdot u_K}\right) \quad (2)$$

Z_1 , $A_1 M$ und E_1 sind die Kernladung, Masse und Energie des Projektils. Die Lochproduktionsrate hängt somit von den Projektilparametern und der Bindungsenergie des emittierten Elektrons über eine Funktion F eines einzigen Parameters $\eta = m_e \cdot E_1 / (A_1 M \cdot u_K)$ ab, d.h. $\sigma_K^I \cdot u_K^2 / Z_1^2$ ist eine universelle Funktion, die nur vom Verhältnis der Geschwindigkeiten von Projektil und Elektron abhängt. In Fig. 6 ist diese Funktion [4] aufgetragen mit verschiedenen Messpunkten bei einer festen Protonenenergie von 3 MeV. λ ist das Verhältnis der Protonen- zur Elektronenmasse. Aufgetragen sind auch die Voraussagen der Bornapproximation, für die eine analoge reduzierte Form gilt und nach Tabellen von [11] berechnet wurden. Daraus wird ersichtlich, dass die Bornapproximation für schnelle Stösse ($E_1 / \lambda u_K > \frac{1}{4}$), d.h. wenn die auf ein freies Elektron maximal übertragene Energie T_m (Kap. 6) gross ist im



Figur 6

Reduzierte Darstellung des K -Ionisationswirkungsquerschnittes in Funktion von $E/\lambda u_K$. Die bei einer Protonenenergie von 3 MeV gemessenen Werte sind durch Punkte dargestellt. Die ausgezogene und die gestrichelte Kurve sind theoretische Berechnungen nach der Impuls- und der Bornapproximation.

Vergleich zur Bindungsenergie des Elektrons, bessere Werte für den Ionisationswirkungsquerschnitt liefert, während die Impulsapproximation eher bei langsameren Stößen brauchbar ist. Wird bei der Bornapproximation zusätzlich die Ablenkung des Projektils durch die Kern-Kern-Coulombstreuung sowie die während des Stosses durch das Projektil verursachte höhere Bindung der Elektronen in der K -Schale mitberücksichtigt [12], kann der Gültigkeitsbereich zu kleineren Energien hin erweitert werden. Sie liefert dann im Bereich $E_1/\lambda u_K < 0.15$ vergleichbare Resultate wie die Impulsapproximation, während für grössere $E_1/\lambda u_K$ -Werte die berechneten Wirkungsquerschnitte ungefähr 20% kleiner sind als die gemessenen.

Die Lochproduktion in den äusseren Elektronenschalen (L oder M) kann sowohl nach der Impuls- wie auch nach der Bornapproximation berechnet werden, indem dieselbe Funktion F , die zur Berechnung der K -Ionisationswirkungsquerschnitte verwendet wird, mit dem Verhältnis der Anzahl Elektronen in den entsprechenden Schalen multipliziert wird.

Für schwerere Projektile als Protonen erhält man gemäss Gleichung 2

$$\sigma_i^I(\text{Ion}, E_1) = Z_1^2 \cdot \sigma_i^I(\text{Proton}, E_1/A_1) \quad (3)$$

d.h. der Ionisationswirkungsquerschnitt für ein Projektil der Kernladung Z_1 , mit A_1 Nukleonen und der Energie E_1 ist gleich demjenigen für Protonen bei derselben

Geschwindigkeit (Energie pro Nukleon), multipliziert mit dem Quadrat der Kernladung Z_1 . Messungen mit Alphateilchen bestätigen diese Gesetzmässigkeit (Fig. 3). Für schwerere Projektile liefert die Theorie vom Experiment abweichende Wirkungsquerschnitte (Tab. 4), da diese Projektile nicht mehr als nackte Kerne behandelt werden dürfen. Während bei Protonen nur die Coulombionisation eine Rolle spielt, wird bei der Schwerionen Anregung in symmetrischen und fast symmetrischen Kollisionssystemen ($Z_1 \simeq Z_2$) der Wirkungsquerschnitt durch molekulare Effekte stark erhöht [4, 13]. Zudem erzeugen die schweren Projektile Mehrfachionisationen [14], was Verschiebungen der Röntgenlinien zu höheren Energien, Linienverbreiterungen, Aenderungen der relativen Intensitätsverhältnisse (Tab. 5) und Fluoreszenzausbeuten [15] zur Folge hat. Wie noch gezeigt wird (Kap. 6 und 7), ist es für praktische Anwendungen im allgemeinen kein Vorteil, schwerere Projektile als Protonen zu verwenden. Die erwähnten Effekte werden deshalb hier nicht weiter diskutiert.

Tabelle 4

Röntgenemissionswirkungsquerschnitte für Protonen, Alphateilchen und Sauerstoffionen. Die relativen Intensitätsverhältnisse sind die Mittelwerte der einzelnen Messungen bei den verschiedenen Projektilenergien (Kap. 5). Der absolute Fehler der Wirkungsquerschnitte ist $\leq 8\%$.

Element	$\overline{I(K_\beta)/I(K_\alpha)}$	σ_K^E (barn) in Fkt. der p -Energie (MeV)				
		3	5	7	9	11
Ca	0.1271 ± 0.0016	485	747	812	795	776
Cr	0.1323 ± 0.0035	281	486	619	663	678
Cu	0.1377 ± 0.0016	97.2	212	298	357	392
In	0.2174 ± 0.0030	1.12	3.62	9.20	16.2	23.02
I	0.2222 ± 0.0038	0.55	2.36	5.14	8.70	11.82

Element	$\overline{I(L_\alpha)/I(L_{\text{tot}})}$	σ_L^E (barn) in Fkt. der p -Energie (MeV)				
		3	5	7	9	11
I	0.510 ± 0.011	630	1004	1203	1220	1181
Au	0.559 ± 0.010	64.5	169	261	357	433

Element	$\overline{I(K_\beta)/I(K_\alpha)}$	σ_K^E (barn) in Fkt. der α -Energie (MeV)				
		6	9	12	15	18
Ca	0.1546 ± 0.0021	724	1475	2141	2616	2969
Cr	0.1517 ± 0.0013	291	675	1169	1506	1764
Cu	0.1509 ± 0.0010	74.2	192	367	555	722
In	0.2249 ± 0.0015	0.51	1.86	4.20	8.97	12.64

Element	$\overline{I(K_\beta)/I(K_\alpha)}$	σ_K^E (barn) in Fkt. der ^{16}O -Energie (MeV)				
		15	20	25	30	35
Ca	0.2148 ± 0.0012	1950	7370	17190	32085	50245
Cr	—	237	838	2579	5490	10500
Cu	—	38	111	343	721	1604
In	0.1554 ± 0.0021	0.29	0.87	2.4	3.7	5.5

Tabelle 5

Relative Intensitätsverhältnisse für Sauerstoffionen bei verschiedenen Energien. Der absolute Fehler der relativen Intensitätsverhältnisse ist $\leq 2\%$.

Element	$I(K_\beta)/I(K_\alpha)$ in Fkt. der ^{16}O -Energie (MeV)				
	15	20	25	30	35
Ca	0.2165	0.2143	0.2133	0.2149	0.2150
Cr	0.1802	0.1936	0.1976	0.1979	0.1964
Cu	0.1634	0.1762	0.1894	0.1907	0.1907
In	0.1575	0.1576	0.1549	0.1544	0.1528

5. Relative Intensitätsverhältnisse

Die relativen Intensitätsverhältnisse wurden für die Protonen-, Alpha- und Sauerstoffanregung in Funktion der Projektilenergie auf ihre Energieabhängigkeit untersucht. Die Werte für die Intensitätsverhältnisse $I(K_\beta)/I(K_\alpha)$ und $I(L_\alpha)/I(L_{\text{tot}})$ sind in den Tabellen 2 bis 5 zusammengestellt. Die angegebenen Verhältnisse $I(K_\beta)/I(K_\alpha)$ eines Elementes sind die Mittelwerte aller Messungen und enthalten auch die bei den verschiedenen Projektilenergien erhaltenen Werte. Sie sind mit Berechnungen von [7] und Messungen von [8] in guter Übereinstimmung.

Bei der Anregung mit Protonen und Alphateilchen wurde für das Verhältnis $I(K_\beta)/I(K_\alpha)$ keine signifikante Änderung in Funktion der Projektilenergie gefunden. So hat z.B. eine durch die Werte von Cr (Protonenanregung) gefittete Gerade eine Neigung von $a = 0.00006 \pm 0.00010 \text{ (MeV}^{-1}\text{)}$. Der angegebene Fehler entspricht ± 2 Standardabweichungen. Dagegen zeigen die Intensitätsverhältnisse $I(L_\alpha)/I(L_{\text{tot}})$ mit zunehmender Protonenenergie eine leichte Abnahme von 3–5%. Diese kann durch eine unterschiedliche Ionisation der L -Unterschalen bei den verschiedenen Protonenenergien erklärt werden.

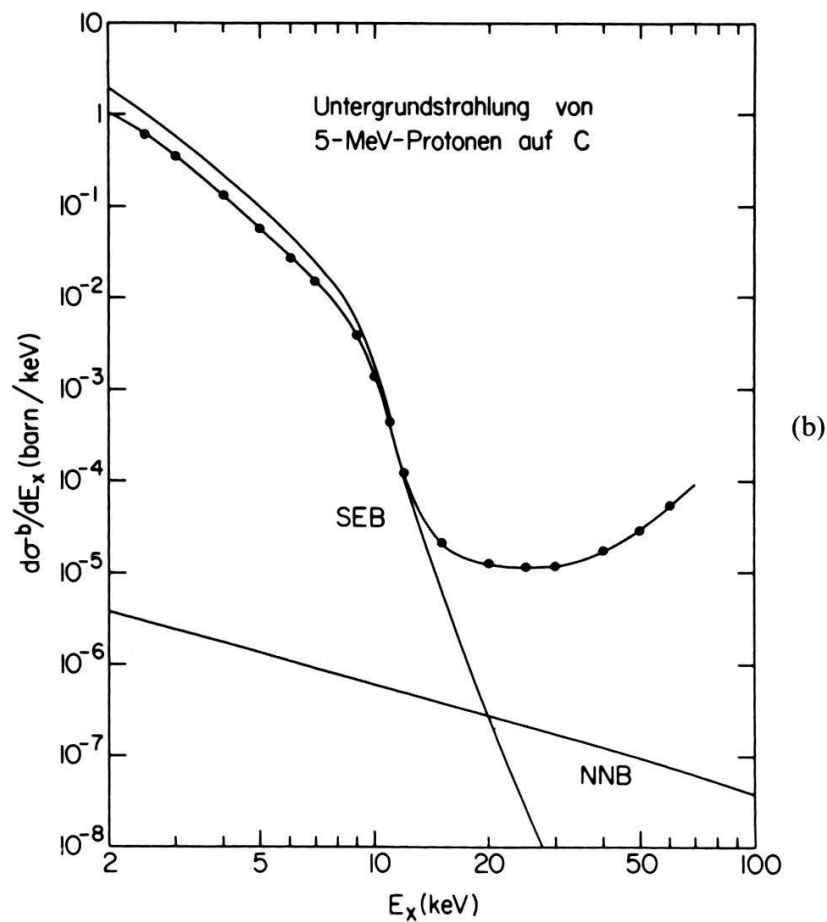
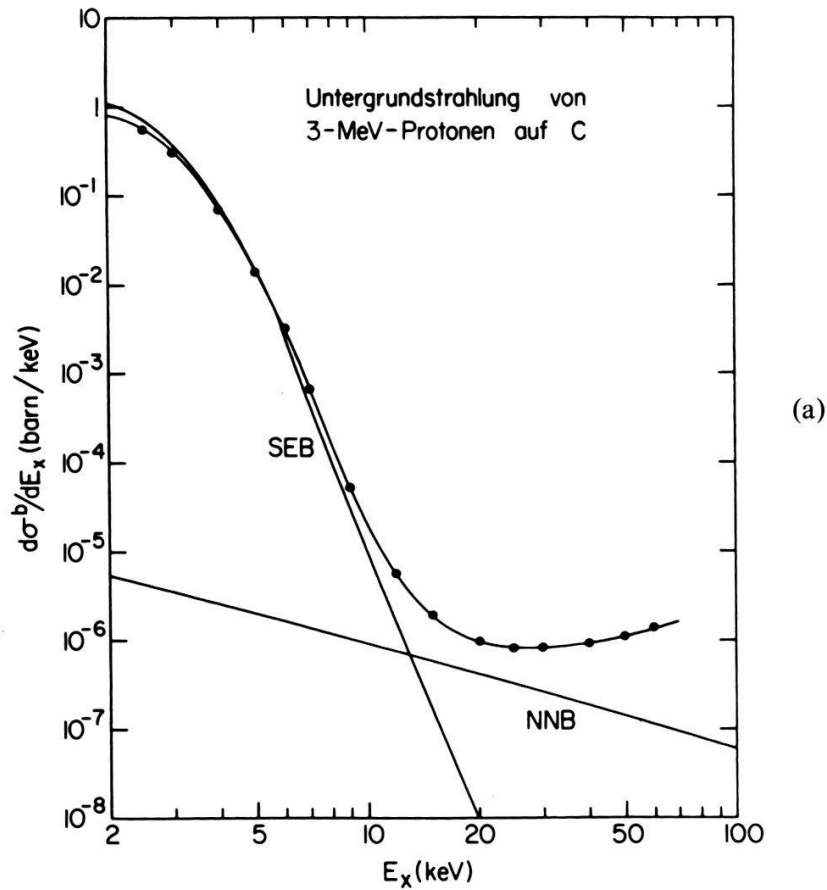
Wie aus Tabelle 5 entnommen werden kann, zeigen die Intensitätsverhältnisse $I(K_\beta)/I(K_\alpha)$ für Cr und Cu eine deutliche Zunahme mit zunehmender Sauerstoffenergie, während die Werte für Ca und In nahezu konstant bleiben. Die von R. P. Chaturverdi et al. [16] durchgeführten Messungen zeigen eine analoge Energieabhängigkeit. Sie ist auf die bei der Schwerionenanregung auftretende Mehrfachionisation der äusseren Elektronenschalen (L, M, \dots) zurückzuführen.

6. Untergrundstrahlung

Für die Nachweisempfindlichkeit sind nicht nur die charakteristischen Anregungswirkungsquerschnitte von Bedeutung, sondern auch der vom einfallenden Ionenstrahl in der Probe (Matrix) erzeugte Untergrund. Zur Untersuchung des Untergrundes wurden dünne Trägerfolien aus Kohlenstoff ($\sim 20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) mit Protonen und Sauerstoff verschiedener Energien bestrahlt. Die Resultate dieser Messungen sind in den Fig. 7 und 8 in Funktion der Röntgenenergie E_x darstellt.

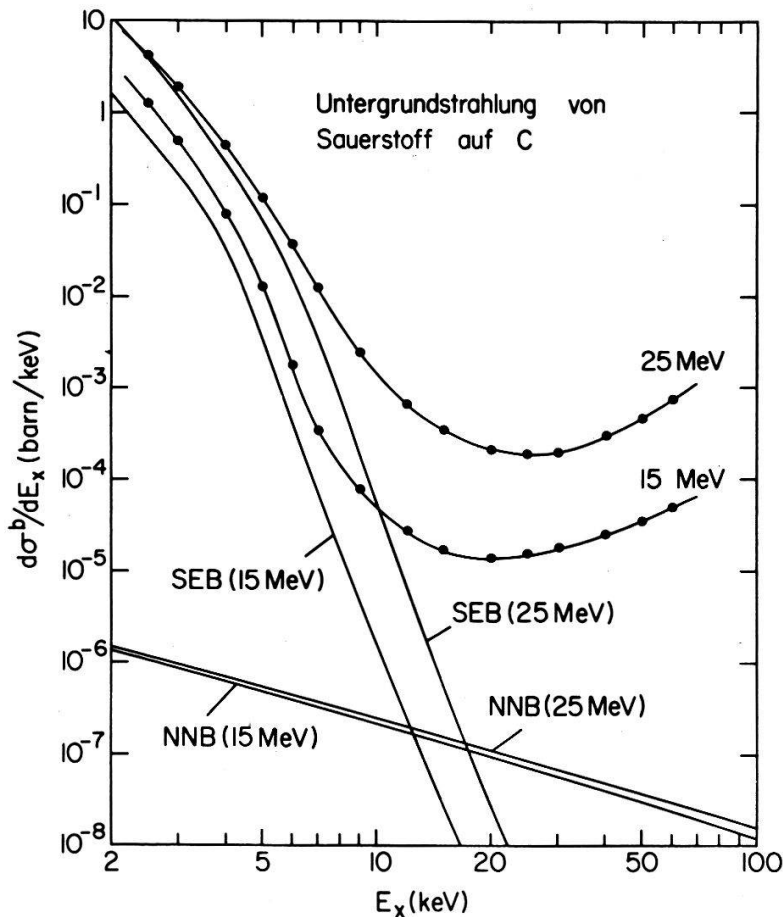
Der beobachtete Untergrund kann durch die folgenden Prozesse beschrieben werden:

- Sekundärelektronenbremsstrahlung (SEB)
- Kernbremsstrahlung (NNB)
- Compton-Effekt im Detektor



Figur 7a, b

Wirkungsquerschnitt für die Untergrundstrahlung von einer dünnen Kohlenstoff-Folie für 3- und 5-MeV-Protonen, gemessen mit einem Si(Li)-Spektrometer unter 90° zur Strahlachse. Die statistische Unsicherheit ist im ganzen Bereich kleiner als 5%. Die theoretischen Berechnungen für die Sekundärelektronen-bremsstrahlung (SEB) wurden von F. Folkman et al. [17, 18] durchgeführt. Die Projektilbremsstrahlung (NNB) wurde nach D. H. Jakubassa et al. [20] berechnet.



Figur 8

Wirkungsquerschnitt für die Untergrundstrahlung von einer dünnen Kohlenstoff-Folie für 15- und 25-MeV-Sauerstoff. (Siehe Beschreibung von Fig. 7.) Die Wirkungsquerschnitte der Sekundärelektronenbremsstrahlung (SEB) wurden für Protonen bei gleicher Energie pro Nukleon berechnet und sind mit dem Quadrat der Kernladungszahl des Sauerstoffes multipliziert worden.

Der niederenergetische Untergrund bis zu einer Röntgenenergie $E_x \approx 20$ keV kann durch Sekundärelektronenbremsstrahlung erklärt werden. Beim Durchgang des Projektils durch die Matrix wird eine grosse Anzahl von Sekundärelektronen erzeugt. Werden diese noch im Target abgebremst, so kann es zur Emission von Bremsstrahlung kommen. Die maximale Bremsstrahlenergie ist dabei gleich der maximalen Energie der Sekundärelektronen. Die maximale Energie T_m , die von einem Projektil (A_1M = Projektilmasse, E_1 = Energie) auf ein freies Elektron (m_e = Elektronenmasse) übertragen werden kann, ist gegeben durch ($A_1M \gg m_e$)

$$T_m \simeq 4 \cdot \frac{m_e}{A_1M} \cdot E_1. \quad (4)$$

Da die Elektronen aber gebunden sind, sind auch höhere Energieüberträge möglich. Experimentell findet man, dass die SEB oberhalb der Photonenenergie $E_x > T_m$ (im Falle von 3-MeV-Protonen ist $T_m \simeq 6.5$ keV) sehr stark abnimmt. Ausführliche Berechnungen der Wirkungsquerschnitte für die SEB, die von F. Folkman et al. [17] durchgeführt wurden, sind zum Vergleich in Fig. 7 eingezeichnet. Sie stimmen für Protonen bei einer Energie von 3 und 5 MeV mit den gemessenen Wirkungsquerschnitten gut überein.

Die Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung und SEB (von der

Matrix) sind eng miteinander verknüpft. In beiden Fällen ist der primäre Prozess die Erzeugung einer Leerstelle in den Elektronenschalen. Dies bedeutet, dass die SEB in gleicher Weise von den Projektilparametern (Gleichung 2 und 3) abhängt, wie die Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung. Für die SEB gilt:

$$\begin{aligned} d\sigma^b/dE_X &\propto Z_1^2 \cdot E_e^{-1} & E_e < T_m \\ d\sigma^b/dE_X &\propto Z_1^2 \cdot E_e^{-10} & E_e > T_m \end{aligned} \quad (5)$$

E_e ist die kinetische Energie der Sekundärelektronen. Die von F. Folkman et al. [18] mit p , α und ^{16}O durchgeführten Messungen ($E_1/A_1 = 3 \text{ MeV/AMU}$) zeigen ebenfalls deutliche Abweichungen von der erwarteten Z_1^2 -Abhängigkeit. Die SEB ist im untersuchten Energiebereich für Alphateilchen und Sauerstoffionen um einen Faktor 2–3 grösser als für Protonen der gleichen Geschwindigkeit.

Die SEB ist ein 2-Stoss-Prozess. Unter der Verwendung von extrem dünnen Targets haben die Sekundärelektronen, die in Vorwärtsrichtung emittiert werden, eine grosse Wahrscheinlichkeit, die Targetoberfläche zu verlassen, ohne Bremsstrahlung zu erzeugen. Abschätzungen der Reichweite von Elektronen im keV-Bereich ergeben, dass eine merkliche Abnahme der SEB jedoch erst bei Targetdicken unter $10 \mu\text{g/cm}^2$ zu erwarten ist. Die durchgeführten Messungen mit dünnen Kohlenstoff-Folien bis $10 \mu\text{g/cm}^2$ zeigen noch keine Reduktion der SEB.

Die Winkelverteilung der SEB wurde von Ishii et al. [19] mit 1.5- bzw. 4-MeV-Protonen und einem Al-Target gemessen. Die SEB zeigt unter Vorwärtswinkeln ein deutliches Maximum. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass der Untergrund der SEB unter Rückwärtswinkeln ($\theta = 135^\circ$) ungefähr um einen Faktor 2 niedriger ist. Daraus folgt, dass bei der Spurenanalyse der Röntgendetektor nach Möglichkeit unter einem Rückwärtswinkel aufgestellt werden soll.

Oberhalb einer Photonenenergie $E_X \approx 20 \text{ keV}$ kann der Untergrund zum Teil durch direkte Bremsstrahlung des Projektils im Coulombfeld des Matrix-Kernes erklärt werden (Fig. 7). Für den Wirkungsquerschnitt der Dipolstrahlung gilt [20]:

$$d\sigma^b/dE_X \propto Z_1^2 \cdot E_1^{-1} \cdot E_X^{-1} (Z_1/A_1 - Z_2/A_2)^2 \quad (6)$$

Z_1 , A_1 und E_1 sind die Kernladung, Massenzahl und Energie des Projektils; Z_2 und A_2 sind die Ordnungszahl und Massenzahl der Matrix. Als Funktion der Photonenenergie E_X verläuft der Wirkungsquerschnitt für die Dipolbremsstrahlung (Gleichung 6) nahezu flach, verglichen mit der hohen Potenz (~ -10) der SEB. Mit zunehmender Projektilenergie E_1 nimmt die Dipolbremsstrahlung ab, im Gegensatz zur SEB, die sehr rasch zunimmt. Hat das Projektil dasselbe Verhältnis von Ladung zu Masse wie die Matrix ($Z/A \approx \frac{1}{2}$), so bewirkt der Term $(Z_1/A_1 - Z_2/A_2)^2$ in Gleichung 6, dass die Dipolbremsstrahlung verschwindet. In diesem Fall wird die Kernbremsstrahlung durch die höheren Multipolordnungen beschrieben [20]. Ihre Intensität ist jedoch wesentlich schwächer als diejenige der Dipolstrahlung (Gleichung 6) und kann vernachlässigt werden.

In Fig. 7 und 8 sind neben den experimentell ermittelten Wirkungsquerschnitten für die Untergrundstrahlung berechnete Wirkungsquerschnitte für die Kernbremsstrahlung [20] eingezeichnet. Daraus wird ersichtlich, dass nur für 3-MeV-Protonen der hochenergetische Untergrund qualitativ durch die direkte Bremsstrahlung erklärt werden kann. Für Protonen höherer Energie sowie für Sauerstoff ist der beobachtete Untergrund wesentlich höher. Er wird durch Compton-Streuung im

Detektor von hochenergetischen γ -Quanten verursacht, die von Zuständen angeregter Kerne herrühren [17, 18]. Die Grösse dieses Untergrundes ist theoretisch nur sehr schwer erfassbar; er hängt von der jeweiligen Zusammensetzung des Probenmaterials, vom Projektil und dessen Energie ab.

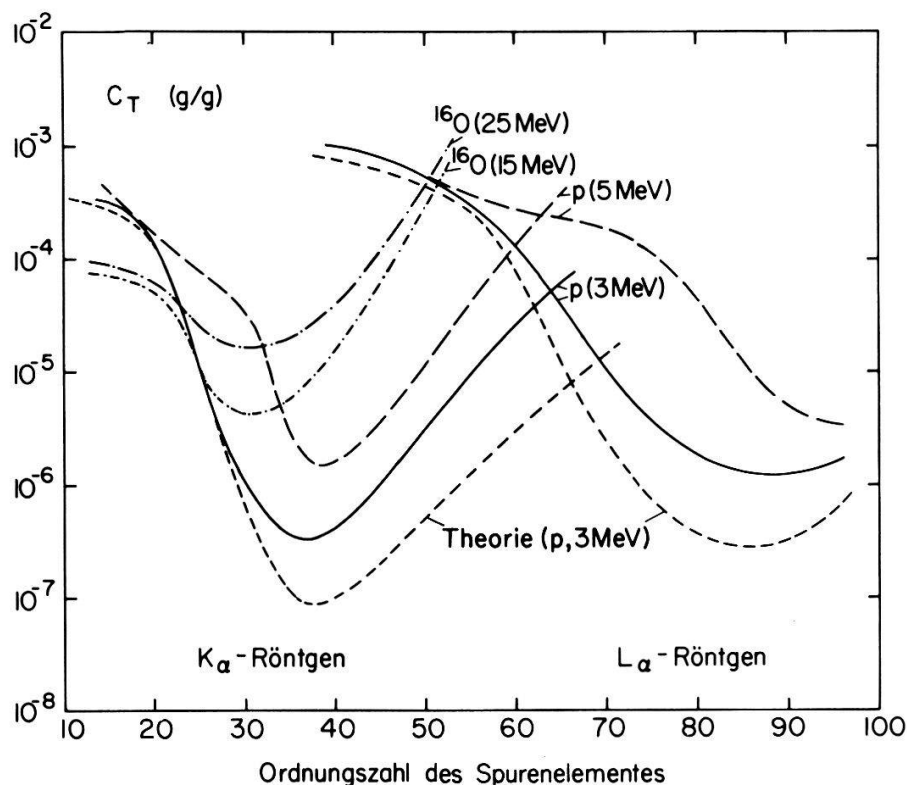
7. Nachweisempfindlichkeit

Im folgenden wird untersucht, welche Konzentration eines Spurenelementes, das in einer Matrix eingebettet ist, mit der PIXE-Methode noch nachgewiesen werden kann. Unter der Annahme, dass die Röntgenlinie eines Spurenelementes (T) noch identifizierbar ist, wenn sie gleich gross ist wie der innerhalb der Detektorauflösung ΔE ($=\text{FWHM}$) [21] von der Matrix (M) verursachte Untergrund ($S = 1$), erhält man die Konzentrationsempfindlichkeit C_T (in Gramm Spurenelement pro Gramm Matrix), gemäss

$$C_T(S = 1) = \frac{m_T}{m_M} = \frac{d\sigma^b/dE_X(M) \cdot \Delta E \cdot A_T}{\sigma_i^E(T) \cdot k \cdot A_M}, \quad (7)$$

$\sigma_i^E(T)$ ist der charakteristische Röntgenemissionswirkungsquerschnitt des Spurenelementes T und $d\sigma^b/dE_X(M)$ ist der Wirkungsquerschnitt der Untergrundstrahlung. A_T und A_M sind die Atomgewichte des Spurenelements bzw. der Matrix. Auf Grund der in Kapitel 4 und 6 skizzierten Theorie ist die Konzentrationsempfindlichkeit unabhängig von der Projektilart. Es wird daher erwartet, dass die Konzentrationsempfindlichkeit für Protonen wie für schwere Ionen bei gleicher Energie pro Nukleon gleich gross ist (Gleichung 7) [18].

In Fig. 9 sind neben der theoretischen Nachweisempfindlichkeit für 3-MeV-Protonen und eine dünne Kohlenstoffmatrix die aus den Messungen der charakteristischen Röntgenemissionswirkungsquerschnitte (Kap. 3) und den Wirkungsquerschnitten der Untergrundstrahlung (Kap. 6) erhaltenen Konzentrationsempfindlichkeiten für Protonen und Sauerstoffionen bei verschiedenen Energien in Funktion der Ordnungszahl des Spurenelementes dargestellt. Es ist ersichtlich, dass 3-MeV-Protonen über den ganzen Elementenbereich die grössere Nachweisempfindlichkeit als 5-MeV-Protonen liefern. Bei der Bestrahlung mit schweren Ionen nimmt der Untergrund im oberen Energiebereich zu, d.h. die Empfindlichkeit wird reduziert. Dies ist eine Folge der höheren γ -Erzeugungsrate. Derselbe Effekt wird bei höheren Protonenenergien beobachtet (Fig. 9). Reduziert man hingegen die Protonenenergie unter 3 MeV, so erreicht man bloss eine kleine Verschiebung des Minimums zu den leichteren Elementen hin. Wie aus Fig. 9 weiterhin ersichtlich ist, wird selbst mit 3-MeV-Protonen die Nachweisempfindlichkeit der schweren Elemente durch den γ -Untergrund bestimmt, denn die experimentellen Kurven liegen über den berechneten. Die mit Sauerstoffionen (15 und 25 MeV) durchgeführten Messungen zeigen gegenüber 3-MeV-Protonen für die leichten Elemente eine kleine Verbesserung um einen Faktor 2 bis 5, da die SEB zu kleineren Energien hin verschoben ist. Daraus ergibt sich, dass in den meisten Fällen die höchste Nachweisempfindlichkeit mit 2- bis 4-MeV-Protonen erreicht wird. Ähnliche Messungen, die von F. Folkman et al. [18] mit p , α und ^{16}O bei einer Projektilenergie von 3 MeV/AMU durchgeführt wurden, bestätigen die erhaltenen Resultate.



Figur 9

Konzentrationsempfindlichkeit bei der Bestrahlung einer dünnen Kohlenstoffmatrix mit Protonen und Sauerstoffionen verschiedener Energien. Dabei wird angenommen, dass die K_α - bzw. L_α -Röntgenlinie des Spurenelementes im Energieintervall ΔE (= FWHM) gleich intensiv ist wie der von der Matrix erzeugte Untergrund ($S = 1$).

Das oben definierte Nachweiskriterium ($S = 1$) ist sehr bequem, da es unabhängig ist von den experimentellen Parametern. Es berücksichtigt jedoch nicht die grosse Intensitätsänderung der Untergrundstrahlung über den ganzen Elementenbereich. Es ist deshalb sinnvoller zu verlangen, dass die Röntgenlinie eines Spurenelementes statistisch eindeutig über dem Untergrund liegen soll. Eine untere Schranke für die Nachweisempfindlichkeit erhält man dann unter Berücksichtigung der folgenden Bedingung:

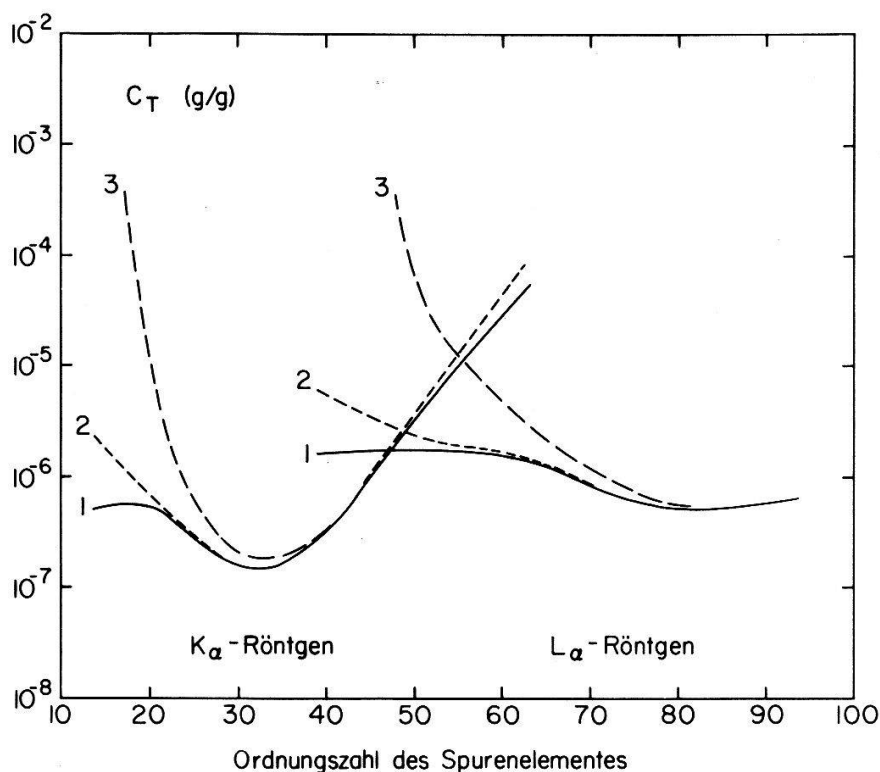
$$N_T \geq 3 \cdot N_M^{1/2} \quad (8)$$

N_T ist die Anzahl der Impulse der Röntgenlinie. N_M ist die Anzahl der Untergrundimpulse unter der Röntgenlinie in einem Energieintervall, das die doppelte Breite hat, wie die Halbwertsbreite der Röntgenlinie ($\Delta E = 2 \cdot \text{FWHM}$). Die Konzentrationsempfindlichkeit hängt dann von den experimentellen Parametern ab; sie ist proportional zu

$$\Delta E^{1/2} \cdot (m_M \cdot N_o \cdot \Omega \cdot \varepsilon \cdot \tau)^{-1/2}.$$

(ΔE = Detektorauflösung, m_M = Matrixdicke, N_o = integrierter Teilchenstrom, Ω = Raumwinkel des Röntgendetektors, ε = Detektoransprechwahrscheinlichkeit, τ = Absorption der Röntgenstrahlung durch die Be-Fenster und Absorber).

In Fig. 10 ist für 3-MeV-Protonen und eine dünne Kohlenstoffmatrix die Konzentrationsempfindlichkeit unter Berücksichtigung von Bedingung (8) in Funktion der Ordnungszahl des Spurenelementes aufgetragen. Daraus ist ersichtlich,



Figur 10

Konzentrationsempfindlichkeit für 3-MeV-Protonen und eine dünne Kohlenstoffmatrix, wobei die Anzahl Impulse der K_α - bzw. L_α -Röntgenlinie gleich 3 Standardabweichungen von der Untergrundstrahlung ist. Die Untergrundstrahlung wurde in einem Energieintervall ΔE genommen, das die doppelte Breite hat wie die Halbwertsbreite der Röntgenlinie. Für die experimentellen Parameter wurden die folgenden Werte verwendet: $m_M = 1 \text{ mg/cm}^2$, $N_0 = 100 \mu\text{C}$, $\Omega = 0.03 \text{ sr}$, $\Delta E = 170 \text{ eV}$ bei 5.9 keV [21], $\varepsilon = \tau = 1$ (Kurve 1). Bei den anderen Kurven sind die Ansprechwahrscheinlichkeit des Si(Li)-Detektors ($80 \text{ mm}^2 \times 5 \text{ mm}$) und die Absorption der Röntgenstrahlung durch die Be-Fenster ($131 \mu\text{m}$) mitberücksichtigt. Kurve 3 zeigt als Beispiel, wie ein Al-Absorber von $47 \mu\text{m}$ die Konzentrationsempfindlichkeit verändert.

dass die Konzentrationsempfindlichkeit für feste Proben über einen weiten Elementenbereich zwischen 0.1 und 1 ppm liegt. Dies ist im Vergleich zu anderen bekannten Analysenmethoden (z.B. flammenlose Atomabsorption, Neutronenaktivierung) nicht besonders eindrücklich. Es können jedoch sämtliche in einer Probe vorhandenen Elemente mit Ordnungszahl grösser als 10 gleichzeitig nachgewiesen werden, wobei kleinste Probenmengen bis hinunter zu wenigen μg noch mit dieser Empfindlichkeit analysiert werden können. Die Proben müssen zudem nicht chemisch aufbereitet werden. Die Analyse einer Probe dauert nur wenige Minuten, so dass die Kosten pro Element, trotz relativ grossem apparativen Aufwand, erheblich tiefer liegen als bei allen anderen bekannten Methoden.

Die in den Fig. 9 und 10 dargestellten Konzentrationsempfindlichkeiten gelten für dünne Proben, d.h. solange der Energieverlust des Projektils beim Durchgang durch die Probe vernachlässigbar klein ist. Da bei der Bestrahlung von dicken Proben sowohl der Wirkungsquerschnitt für die charakteristische Röntgenstrahlung des Spurenelementes wie die von der Matrix verursachte SEB mit abnehmender Projektilenergie abnimmt, kommt der wesentliche Beitrag der Röntgenintensität von der Oberfläche der Probe. Somit ist im Energiebereich, wo der Untergrund durch die SEB bestimmt ist, das Verhältnis von Linie zu Untergrund für dicke wie für dünne Proben praktisch dasselbe. Da die SEB mit abnehmender Projektilenergie rascher abnimmt als der charakteristische Röntgenemissionswirkungsquerschnitt, ist dieses

Verhältnis bei der Bestrahlung von dicken Proben ungefähr um einen Faktor 2 besser als bei dünnen Proben, d.h. die Nachweisempfindlichkeit ist grösser.

Die Kernbremsstrahlung nimmt hingegen mit abnehmender Projektilenergie zu. Zudem nimmt mit abnehmender Projektilenergie der Röntgenemissionswirkungsquerschnitt umso rascher ab, je grösser die Ordnungszahl des Spurenelementes ist. Im Bereich, wo der Untergrund durch die Kernbremsstrahlung bestimmt ist, wird die Nachweisempfindlichkeit ungefähr um einen Faktor 2–3 verringert.

Neben der Bremsstrahlung können weitere Faktoren, wie Energieauflösung und Stosszahlbegrenzung des Detektors, der niederenergetische Anteil von charakteristischen Röntgenlinien der Matrix und Targetaufladung die Nachweisempfindlichkeit reduzieren.

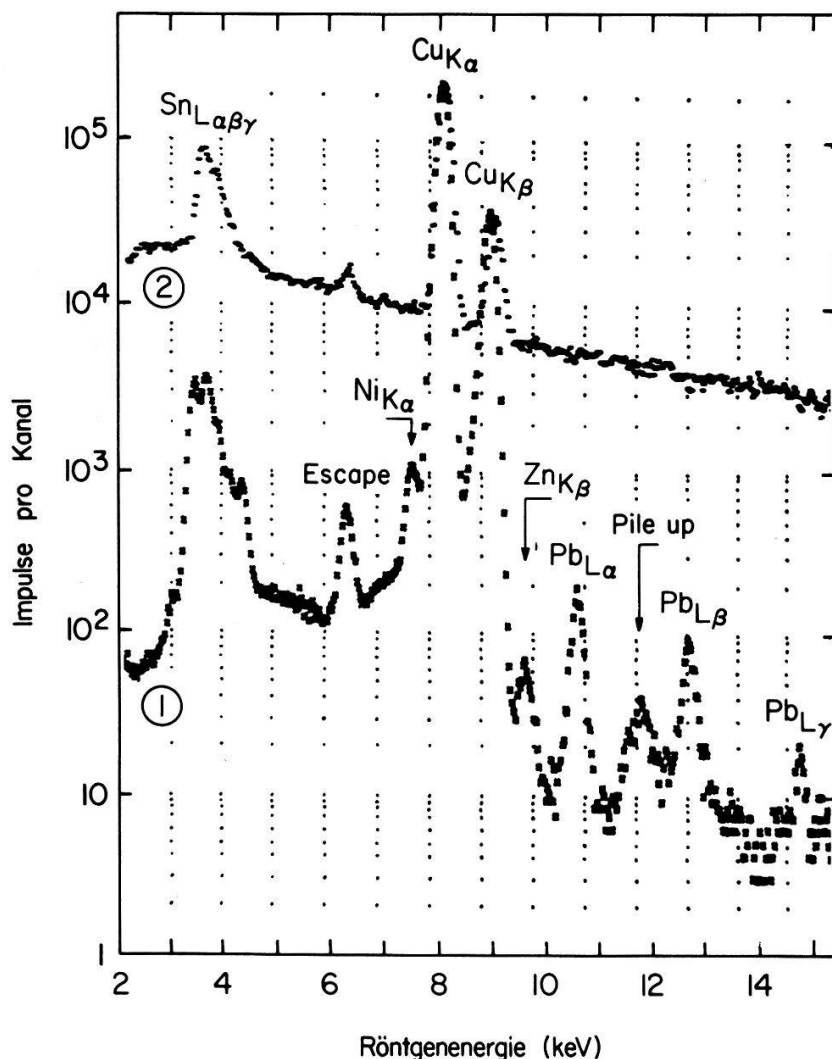
Der niederenergetische Anteil einer starken Röntgenlinie wird durch die unvollständige Ladungssammlung im Halbleiterdetektor verursacht. Er kann durch den Einsatz von Kristallspektrometern umgangen werden. Man verliert dabei jedoch die Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung von mehreren Elementen. Elektrisch schlecht leitende Proben können sich bei der Bestrahlung aufladen, insbesondere dann, wenn der Protonenstrahl in der Probe vollständig gestoppt wird. Es werden dann freie Elektronen aus der Umgebung gegen die Probe hin beschleunigt und abgebremst. Die dabei emittierte Bremsstrahlung liefert dann über den ganzen Energiebereich den Hauptbeitrag zur Untergrundstrahlung. Die Targetaufladung kann z.B. durch Bedampfen der Probe mit einer dünnen, elektrisch leitenden Schicht (Kohlenstoff, Aluminium) verhindert werden.

Die Empfindlichkeit einer Analysenmethode kann auch durch die kleinste noch nachweisbare Spurenmenge angegeben werden. Sie hängt von der Konzentrationsempfindlichkeit und von der bestrahlten Probenmenge ab und ist gleich $C_T \cdot m_M \cdot F$ (F = Fläche des Protonenstrahls auf der Probe). Bei einer Probendicke von $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, einer Strahlfläche zwischen 1 cm^2 und 1 mm^2 und einer Konzentrationsempfindlichkeit von 10^{-6} können Spurenelemente noch mit einer absoluten Empfindlichkeit von 10^{-10} bis 10^{-12} g nachgewiesen werden. Analysen im Mikrometerbereich mit fokussierten Protonenstrahlen ($F = (10 \mu\text{m})^2$) erlauben es, absolute Spuren-mengen von 10^{-16} g noch nachzuweisen.

8. Vergleich mit anderen Röntgenanalysen-Methoden

Bei der elektronen- und photonen-induzierten Röntgenanalyse beruht der Nachweis der Elemente auf demselben Prinzip, wie bei der PIXE-Methode. Die drei Methoden unterscheiden sich lediglich in der Art der Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung.

Für Elektronen im Energiebereich von 10 bis 50 keV ist der Anregungswirkungsquerschnitt für die charakteristische Röntgenstrahlung [22, 23] von derselben Grössenordnung, wie bei der Anregung mit Protonen im MeV-Bereich. Hingegen ist die Untergrundstrahlung bei der Elektronenanregung um 2–3 Grössenordnungen höher (Fig. 11). Er wird durch die direkte Bremsstrahlung des einfallenden Elektronenstrahls verursacht und reicht bis zu dessen Primärenergie. Im Vergleich zur Protonenanregung ist die Konzentrationsempfindlichkeit wesentlich niedriger und variiert zwischen 0.1 und 1% [17]. Mit einem Kristallspektrometer kann die Empfindlichkeit noch rund um einen Faktor 10 gesteigert werden. Diese Verbesserung



Figur 11

Röntgenspektren einer Bronze-Legierung, angeregt durch 3-MeV-Protonen (Spektrum 1) und 20-keV-Elektronen (Spektrum 2). Die Spektren wurden auf die Cu- K_α -Linien normiert. Elektronen erzeugen einen wesentlich höheren direkten Bremsstrahlungs-Untergrund. Er ist verantwortlich dafür, dass die Nachweisempfindlichkeit für Spurenelemente um 2 bis 3 Größenordnungen schlechter ist, als bei der PIXE-Methode.

führt allerdings zu erheblich längeren Messzeiten, da die Ansprechwahrscheinlichkeit der Kristallspektrometer wesentlich kleiner ist als die der Si(Li)-Halbleiterdetektoren.

Im Vergleich zu den Protonen lassen sich die Elektronen zu kleineren Strahlflächen fokussieren, d.h. mit Elektronen können absolute Mengen im Bereich von 10^{-14} – 10^{-15} g noch nachgewiesen werden.

Auch bei der photon-induzierten Röntgenanalyse sind die Anregungswirkungsquerschnitte für die charakteristische Röntgenstrahlung von vergleichbarer Grösse wie bei der Anregung mit Protonen im MeV-Bereich [23]. Im Gegensatz zur Protonen-Anregung überwiegt bei der Photonen-Anregung die Untergrundstrahlung bei den höheren Röntgenenergien und ist bestimmt durch den Compton-Effekt und die Rayleigh-Streuung der primären Photonen in der Probe. Ausführliche Vergleiche zwischen proton- und photon-induzierten Röntgenanalysen wurden von verschiedenen Gruppen durchgeführt [24–28]. Obwohl die Resultate dieser Vergleiche sehr stark von der Wahl der experimentellen Parameter abhängen, ergeben sie ein ziemlich einheitliches Bild. Bei der Photonenanregung variiert die Konzentrationsempfindlich-

keit zwischen 10^{-5} und 10^{-6} , d.h., sie ist vergleichbar mit derjenigen der PIXE-Methode.

Ein weiterer Vergleich zwischen den beiden Methoden wurde von Goulding et al. [29] durchgeführt. Darin wird gezeigt, dass die photon-induzierte Röntgenfluoreszenzanalyse die empfindlichere Methode ist. Dieser Schluss beruht aber auf falschen Voraussetzungen. Einerseits werden 30-MeV-Alphateilchen bzw. 4-MeV-Protonen und nicht Protonen mit der optimalen Energie mit der photon-induzierten Methode verglichen, andererseits ist der Untergrund bei der Protonenanregung um ungefähr einen Faktor 10 überschätzt worden. Aus den publizierten Spektren ergibt sich jedoch eindeutig, dass bei der Photonenanregung die Nachweisempfindlichkeit im günstigsten Fall (nahe der Anregungsenergie) ungefähr 1 ppm ist und ungefähr 5 ppm für die Elemente in der Gegend von Eisen.

Vergleicht man hingegen die absolute Nachweisempfindlichkeit der beiden Methoden, so erweist sich die PIXE als die wesentlich empfindlichere Methode. Bei der photoninduzierten Methode liegt die absolute Nachweisempfindlichkeit bei 10^{-6} – 10^{-8} g, da aus Intensitätsgründen relativ grosse Probenmengen (10–100 mg) benötigt werden. Ihre Anwendung beschränkt sich somit auf jene Fälle, in denen genügend Probenmaterial verfügbar ist, während mit der PIXE-Methode sowohl kleinste Probenmengen wie auch die Feinstruktur von grossen Proben untersucht werden können.

9. Bestimmung absoluter Spurenelementkonzentrationen in biologischen Proben

Die PIXE-Methode wird bereits seit einiger Zeit, zum Teil auch schon routinemässig, zum Studium der verschiedensten Probleme auf dem Gebiete der Festkörperphysik, der Metallurgie, der Mineralogie und der Luftverunreinigung eingesetzt. Im folgenden soll gezeigt werden, dass sich diese Methode auch besonders gut zur systematischen Untersuchung der Rolle der Spurenelemente in biologischen Proben eignet. Eine Versuchsreihe, bei der Serumproben von 16 gesunden und 8 an Krebs (CA) erkrankten Personen untersucht wurden, hatte zum Ziel, abzuklären,

- welche Spurenelemente im Blutserum mit dieser Methode noch nachweisbar sind
- ob die in gesundem Serum beobachteten Mittelwerte und die natürliche Streuung um diesen Mittelwert mit den bekannten Handbuchwerten [30] verträglich sind
- und ob die signifikanten Unterschiede zwischen dem Kupferspiegel in gesundem Serum und demjenigen von CA-Patienten bestätigt werden können [31, 32].

Biologische Proben sind im allgemeinen nicht selbsttragend und müssen zur Analyse auf einer Trägerfolie deponiert werden. Die Untersuchung der verschiedensten Trägerfolien (Kohlenstoff, Mylar, Hostafan, Hostflex, Melinex) und Filterpapiere (Nuclepore, Millipore) ergab, dass diese entweder zu dick (2 – 5 mg/cm^2) oder in bezug auf die zu messenden Spurenelemente zu wenig rein waren.

Es wurden deshalb unter staubfreien Bedingungen dünne Formvar-Folien ($< 20 \text{ µg/cm}^2$) hergestellt, die mit Ausnahme von S (14 ng/cm^2), der vom Formvar herrührt, nur kleine Verunreinigungen von Fe (100 pg/cm^2), Cu (5 pg/cm^2), Zn (60 pg/cm^2) und Pb (50 pg/cm^2) aufwiesen. Bezogen auf eine Targetdicke von

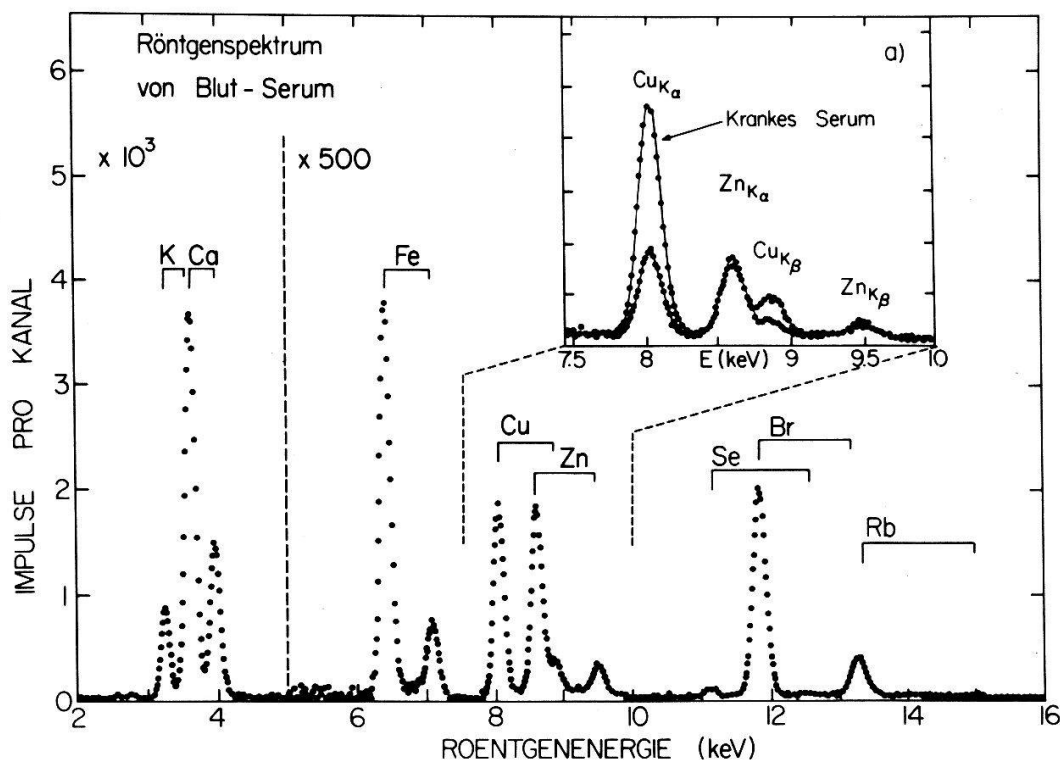
2 mg/cm² ergeben diese Verunreinigungen Spurenelement-Konzentration, die gegenüber den zu messenden vernachlässigt werden können (< 50 ppb).

Auf die Formvar-Trägerfolien wurden dann mit einer Mikropipette jeweils 5 µl Blutserum auf eine Fläche von ungefähr 0.25 cm² aufgetragen und eingetrocknet. Der Anteil der Trockensubstanz variierte beim verwendeten Serum zwischen 9.75% und 9.95%. Die resultierende Targetdicke von ungefähr 2 mg/cm² war genügend dünn, so dass die Absolutwerte der Spurenelementkonzentrationen durch Messung der in der Probe elastisch gestreuten Protonen, ohne Beigabe eines internen Standards, bestimmt werden konnten.

Die Proben wurden mit 3-MeV-Protonen bestrahlt, wobei die integrierte Ladung 100 µC betrug. Um das Abdampfen des Probenmaterials während der Bestrahlung zu verhindern, musste die Strahlintensität auf 400 nA/cm² begrenzt werden.

In Fig. 12 ist das Röntgenspektrum (Untergrund subtrahiert) einer Messung an gesundem Blutserum dargestellt. Oberhalb des Elementes Ca sind insgesamt noch sieben verschiedene mittelschwere und schwere Elemente messbar. Strontium ist in dieser Darstellung nicht mehr sichtbar, ebenso ein Teil der leichtesten Elemente, die mit einem Absorber (47 µm Aluminium) unterdrückt wurden. Im vergrößerten Ausschnitt (Fig. 12a) ist noch ein von krankem Serum gewonnenes Spektrum eingezeichnet. Der Kupferspiegel ist hier deutlich erhöht.

Die Reproduzierbarkeit dieser Messmethode wurde anhand von 20 Targets, die aus demselben Blutserum hergestellt wurden, getestet. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die mittleren Spurenelementkonzentrationen und die durch die Zählstatistik verursachten Fehler sind in der zweiten Kolonne



Figur 12

Charakteristisches Röntgenspektrum von gesundem Blutserum, das auf eine dünne Formvar-Folie pipettiert, eingetrocknet und mit 3-MeV-Protonen bestrahlt wurde. Der von der Matrix und der Trägerfolie verursachte Untergrund wurde stückweise durch eine quadratische Funktion approximiert und ist für obige Darstellung vom gemessenen Spektrum subtrahiert worden. Der Kupferspiegel im Serum eines CA-Patienten ist deutlich erhöht, wie der Vergleich im vergrößerten Ausschnitt zeigt.

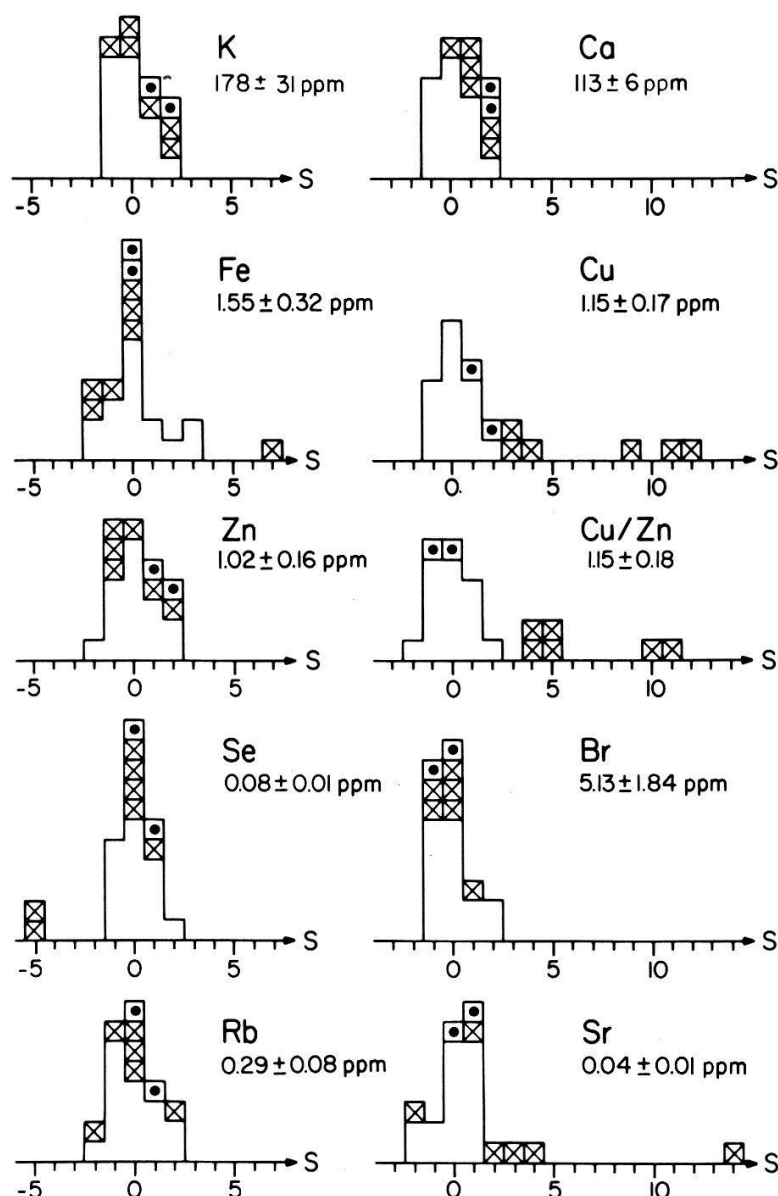
Tabelle 6

Mittlere Spurenelementkonzentrationen (flüssig) von Blutserum und die durch die Zählstatistik verursachten Fehler (Kolonne 2), ermittelt aus den Messungen von 20 Proben, die aus demselben Serum hergestellt wurden. In der dritten Kolonne sind die relativen Standardabweichungen der Häufigkeitsverteilungen in Prozenten der Mittelwerte angegeben.

Element	Konzentration (flüssig) (Gewichts-ppm)		Standard- Abweichung (%)
K	194	± 8	9.5
Ca	114	± 3	5.4
Fe	1.42	± 0.02	5.5
Cu	1.03	± 0.02	3.8
Zn	1.10	± 0.02	4.8
Se	0.090	± 0.005	8.9
Br	4.10	± 0.08	7.2
Rb	0.34	± 0.07	23.0
Sr	0.050	± 0.006	15.0

dargestellt. Der absolute Fehler der Spurenelementkonzentrationen kann auf Grund der in der dritten Kolonne angegebenen Standardabweichungen abgeschätzt werden. Diese Abweichungen werden durch die Probenherstellung und die Messmethode verursacht. Der Fehler der Mikropipette, die für jede Probe mit einer neuen Spitze versehen wurde, ist durch Auswägen auf ungefähr 2% bestimmt worden. Die Konzentration von Rb wurde auf Grund der K_{β} -Röntgenlinie bestimmt, da die Rb- K_{α} -Linie von der starken Br- K_{β} -Linie überdeckt wird. Die Standardabweichung für die Rb-Konzentration wird somit wegen der schlechten Statistik so gross. Dasselbe gilt auch für die Elemente K und Ca, deren charakteristische Röntgenstrahlen durch den verwendeten Absorber sehr stark unterdrückt wurden ($\tau(K) \simeq 2 \cdot 10^{-4}$, $\tau(Ca) \simeq 2 \cdot 10^{-3}$). Die erreichte Reproduzierbarkeit für die Elemente Fe, Cu und Zn ist verglichen mit den von V. Valković et al. [33] durchgeführten Messungen ungefähr einen Faktor 2 besser und ist für die systematische Untersuchung der Rolle der Spurenelemente im Blutserum ausreichend.

In Fig. 13 sind die in den 24 verschiedenen Proben beobachteten Häufigkeitsverteilungen von 9 Spurenelementen dargestellt. Die angegebenen Mittelwerte der Konzentrationen wurden aus den 16 gesunden Serumproben ermittelt; sie sind soweit bekannt in guter Übereinstimmung mit den Handbuchwerten [30]. Für jedes Element in jeder Probe wurde die Abweichung vom entsprechenden Mittelwert in Einheiten der Standardabweichung S berechnet und in Gruppen von ganzzahligen S zusammengefasst. Jedes Resultat ist in Form eines Quadrates als Funktion von S aufgetragen. Die nichtunterteilten weissen Flächen zeigen die Schwankung der Elementenhäufigkeit in gesundem Serum. Die gekreuzten Quadrate entsprechen den Resultaten der Untersuchungen an Serum von 6 diagnostizierten CA-Patienten. In allen Fällen ist der Kupferspiegel erhöht. Besonders deutlich kommt dieser Befund in der Darstellung des von der Absolutkonzentration unabhängigen Cu/Zn-Verhältnisses zum Ausdruck. Keine Anomalien konnten dagegen bei einem unter CA-Verdacht eingelieferten Patienten, sowie bei einem chronischen, lymphatischen Leukämie-Fall festgestellt werden (Quadrate mit Punkt). Diese beiden Resultate sind deswegen bemerkenswert, weil sich im ersten Fall der Verdacht in der Tat als unbegründet erwies und der zweite Patient unter medikamentöser Behandlung steht und



Figur 13

Häufigkeitsverteilung der Konzentrationswerte einiger Spurenelemente in gesundem (Felder) und krankem (Quadrate) Blutserum, dargestellt in Einheiten der Standardabweichung S. Die angegebenen Konzentrationen sind die Mittelwerte der Spurenelementkonzentrationen in gesundem Blutserum (flüssig).

zur Zeit praktisch noch voll arbeitsfähig ist. Erwähnenswert ist schliesslich noch die erstaunliche Stabilität der übrigen Hauptspurenelemente, sowie die verschiedenen reproduzierbaren Ausreisser bei den seltenen Elementen Se und Sr, über deren Bedeutung zur Zeit nichts bekannt ist.

Selbstverständlich können und dürfen auf Grund dieser kleinen Versuchsserie, die ja nur den Zweck hatte, die Brauchbarkeit dieser Methode für derartige Untersuchungen zu belegen, keine weitergehenden Schlüsse gezogen werden. Ein umfangreiches und systematisches Forschungsprogramm auf diesem Gebiet wäre bereits erforderlich, wenn man nur abklären wollte, ob die Erhöhung des Kupfer spiegels wirklich CA-spezifisch ist, wie das zum Beispiel in [31, 32] als selbstverständlich vorausgesetzt wird, und ob allenfalls diese Erhöhung empfindlich genug ist, dass der Effekt nicht nur zu Kontrolluntersuchungen, sondern vielleicht sogar zur Früherkennung ausgenützt werden könnte.

10. Schlussbetrachtungen

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der PIXE-Methode die grösste Nachweisempfindlichkeit nicht mit schweren Ionen, wie Johansson et al. [34] vermuteten, sondern in Uebereinstimmung mit den Voraussagen von F. Folkman et al. [18] mit Protonen im Energiebereich zwischen 2 und 4 MeV erreicht wird. Der Grund liegt einerseits darin, dass sowohl die Sekundärelektronenbremsstrahlung wie auch der Emissionswirkungsquerschnitt für charakteristische Röntgenstrahlung für schwere Ionen bei gleicher Energie pro Nukleon mit dem Quadrat der Kernladung des Projektils zunimmt. Andererseits ist bei den hochenergetischen schweren Projektilen bei gleicher Energie pro Nukleon die Wahrscheinlichkeit grösser, dass Kerne angeregt werden. Die dabei emittierte γ -Strahlung erzeugt im Röntgendetektor durch Compton-Effekt einen wesentlich höheren Untergrund, als man von der Nukleon-Nukleon-Bremsstrahlung her erwarten würde.

Die in den letzten Jahren stark zunehmende Zahl von praktischen Anwendungen zeigen, dass die PIXE-Methode mit den anderen bekannten Analysenmethoden konkurrenzfähig ist. Sie zeichnet sich durch die folgenden Merkmale aus:

- sämtliche in einer Probe vorhandenen Spurenelemente, deren Ordnungszahl grösser als 10 ist, können in einem einzigen Messvorgang gleichzeitig bestimmt werden.
- Sowohl bei dicken wie bei dünnen Proben liegt die Nachweisempfindlichkeit im Bereich von 0.1–1 ppm.
- Kleinste Probenmengen bis hinunter zu wenigen μg können mit dieser Empfindlichkeit analysiert werden, d.h. die absolute Nachweisempfindlichkeit beträgt 10^{-10} – 10^{-12} g.
- Bei Analysen mit fokussierten Protonenstrahlen beträgt die absolute Nachweisempfindlichkeit 10^{-16} g.
- Die Pixe-Methode ist zerstörungsfrei.
- Für die meisten Proben dauert eine Analyse nur wenige Minuten, so dass die Kosten pro Element, trotz relativ grossem apparativen Aufwand, erheblich tiefer liegen als bei allen anderen bekannten Methoden.

Wir möchten Herrn Prof. Dr. J. Lang für seine Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit unseren Dank aussprechen. Die Serumproben wurden freundlicherweise vom Krankenhaus Bethanien, Zürich (Dr. C. Usteri, Chefarzt für innere Medizin) zur Verfügung gestellt.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds finanziell unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. W. LEWIS, R. L. WATSON and J. B. NATOWITZ, *Phys. Rev.* **A5**, 1773 (1972).
- [2] W. M. J. VEIGELE, *Atomic Data Tables* **5**, 51 (1973).
- [3] U. SENNHAUSER, *Diplomarbeit* (Lab. f. Kernphysik, Eidg. Technische Hochschule, Zürich, 1975).
- [4] J. D. GARCIA, R. J. FORTNER and T. M. KAVANAGH, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 111 (1973).
- [5] S. A. E. JOHANSSON and T. B. JOHANSSON, *Nucl. Instr. and Meth.* **137**, 473 (1976).
- [6] W. BAMBYNEK, B. CRASEMAN, R. W. FINK, H. U. FREUND, H. MARK, C. D. SWIFT, R. E. PRICE and P. V. RAO, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 716 (1972).
- [7] J. H. SCOFIELD, *Phys. Rev.* **A9**, 1041 (1974).
- [8] R. AKSELSSON and T. B. JOHANSSON, *Z. Physik* **266**, 245 (1974).

- [9] E. MERZBACHER and H. W. LEWIS, *Handbuch der Physik*, Vol. 34, ed. S. Flügge (Springer Verlag, Berlin, 1958), p. 166.
- [10] J. BANG and J. M. HANSTEEN, Kgl. Danske Videnskab Selskab, Mat. Fys. Medd. 31, No. 13 (1959).
- [11] G. S. KHANDELWAL, B. H. CHOI and E. MERZBACHER, Atomic Data 1, 103 (1969).
- [12] G. BASBAS, W. BRANDT and R. LAUBERT, Phys. Rev. A7, 983 (1973).
- [13] W. E. MEYERHOF, Phys. Rev. Lett. 31, 1341 (1973).
- [14] G. BONANI, W. WÖFLI, CH. STOLLER and M. SUTER, *Jahresbericht* (Lab. f. Kernphysik, Eidg. Technische Hochschule, Zürich, 1974, p. 201.
- [15] D. BURCH, N. STOLTERFOHT, D. SCHNEIDER, H. WIEMAN and J. S. RISLEY, Phys. Rev. Lett. 32, 1151 (1974).
- [16] R. P. CHATURVERDI, J. L. DUGGAN, T. J. GRAY, C. C. SACHTLEBEN and J. LIN, *Advan. X-ray Analysis*, Vol. 17 (Plenum Press, New York, 1974), p. 445.
- [17] F. FOLKMAN, C. GAARDE, T. HAUS and K. KEMP, Nucl. Instr. and Meth. 116, 487 (1974).
- [18] F. FOLKMAN, J. BORGGREEN and A. KJELDGAARD, Nucl. Instr. and Meth. 119, 117 (1974).
- [19] K. ISHII and S. MORITA, Phys. Rev. A13, 131 (1976).
- [20] D. H. JAKUBASSA and M. KLEBER, Z. Physik A273, 29 (1975).
- [21] D. A. GEDCKE, *Quantitative Scanning Electron Microscopy* eds. D. B. Holt, M. D. Muir, P. R. Grant and I. M. Boswarva (Academic Press, London, 1974), p. 403.
- [22] M. GRYZINSKI, Phys. Rev. 138, A336 (1965).
- [23] L. S. BIRKS, R. E. SEEBOLD, A. P. BATT and J. S. GROSSO, J. Appl. Phys. 35, 2578 (1964).
- [24] J. K. KLIWER, J. J. KRAUSHAAR, R. A. RISTINEN, H. RUDOLPH and W. R. SMYTHE, Bull. Am. Phys. Soc. 17, 504 (1972).
- [25] J. A. COOPER, Nucl. Instr. and Meth. 106, 525 (1973).
- [26] J. V. GILFRICH, P. G. BURKHALTER and L. S. BIRKS, Analyt. Chem. 45, 2002 (1973).
- [27] J. R. RHODES, IEEE Trans. Nucl. Sci. 21/1, 608 (1974).
- [28] M. S. AHLBERG and F. C. ADAMS, to be published.
- [29] F. S. GOULDING and J. M. JAKLEVIC, Ann. Rev. Nucl. Sci. 23, 45 (1973).
- [30] K. DIEM and C. LENTNER, *Wissenschaftliche Tabellen* (Ciba-Geigy, Basel, 1971), 7. Auflage.
- [31] M. HRGOVCIC, C. F. TESSMER, F. B. THOMAS, L. M. FULLER, J. F. GAMBLE and C. C. SHULLENBERGER, Cancer 31, 1337 (1973).
- [32] M. HRGOVCIC, C. F. TESSMER, F. B. THOMAS, P. S. ONG, J. F. GAMBLE and C. C. SHULLENBERGER, Cancer 32, 1512 (1973).
- [33] V. VALKOVIĆ, R. B. LIEBERT, T. ZABEL, H. T. LARSON, D. MILJANIĆ, R. M. WHEELER and G. C. PHILLIPS, Nucl. Instr. and Meth. 114, 573 (1974).
- [34] T. B. JOHANSSON, R. AKSELSSON and S. A. E. JOHANSSON, Nucl. Instr. and Meth. 84, 141 (1970).