

Vergleich verschiedener Präparationstechniken und Quantifizierungsverfahren für die röntgendiffraktometri- sche Bestimmung von Quarz in Materialproben

Masterthesis

Zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

Analytische Chemie und Qualitätssicherung

Angefertigt von

Viola Schmidt

Matrikelnummer: 9033384

Eingereicht am:

16.09.2021

Hochschule Bonn-Rhein-Sieg

Fachbereich für Angewandte Naturwissenschaften

Rheinbach

Erstprüfer: Prof. Dr. Steffen Witzleben, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg

Zweitprüfer: Dr. Markus Mattenklott, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

Eidesstaatliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst zu haben. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Arbeiten anderer entnommen sind, habe ich als entnommen kenntlich gemacht. Sämtliche Quelle und Hilfsmittel, die ich für die Arbeit benutzt habe, sind angegeben. Die Arbeit hat mit gleichem Inhalt bzw. in wesentlichen Teilen noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Sankt Augustin, den 16.09.2021

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, welche mich bei der Erstellung dieser Masterthesis unterstützt und motiviert haben.

Mein besonderer Dank gilt meinen Betreuern Prof. Dr. Steffen Witzleben und Dr. Markus Matenkloft. Sie haben es mir aufgrund ihrer kritischen Hinterfragung und Hinweise ermöglicht, diese Arbeit zu erstellen. Vielen Dank für die aufgebrauchte Zeit und Geduld, die Sie in diese Arbeit investiert haben.

Ein weiterer Dank geht an Dennis Kaiser, welcher die Analysen mittels REM-EDX für mich durchgeführt hat.

Auch an meine Arbeitskolleginnen und Freundinnen Bianca Gasse und Erika Lobov möchte ich einen großen Dank aussprechen. Ihr habt mich während des Studiums immer wieder motiviert dranzubleiben und für die dringend notwendigen Auszeiten zum Verschnauften gesorgt.

Außerdem möchte ich den Mitarbeiter*innen des Bereich 2.3 dafür danken, dass sie mich nicht nur während der Abschlussarbeit, sondern während des gesamten Masterstudiums unterstützt haben. Neben der regelmäßigen Lieferung von Süßigkeiten, Kuchen und Kaffee, haben sie mich auch im Arbeitsalltag entlastet.

Weiterhin geht mein Dank an all diejenigen des IFA, die es mir ermöglicht haben, dieses Masterstudium berufsbegleitend in Angriff zu nehmen. Vielen Dank für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Zuletzt danke ich meiner Familie, sowie meinen Freunden, die immer hinter mir stehen und mich während des gesamten Studiums unterstützt und motiviert haben.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	6
Tabellenverzeichnis.....	8
Abkürzungsverzeichnis.....	9
Zusammenfassung.....	12
Abstract.....	13
1 Einleitung	14
2 Theoretische Grundlagen.....	15
2.1 Siliciumdioxid	15
2.1.1 Kristallines Siliciumdioxid	15
2.1.2 Siliciumdioxid im Kontext des Arbeitsschutzes	16
2.2 Röntgendiffraktometrie	18
2.2.1 Kristallographie	18
2.2.2 Beugung von Röntgenstrahlen	20
2.2.3 Aufbau eines Röntgendiffraktometers	21
2.2.4 Einflussgrößen auf die röntgendiffraktometrische Messung.....	23
2.3 Probenpräparation.....	28
2.4 Quantifizierungsverfahren	29
2.4.1 Externe Kalibrierung.....	30
2.4.2 Interner Standard	32
2.4.3 Standardaddition	34
2.4.4 Rietveldmethode	34
2.4.5 Analytische Kenngrößen	35
3 Experimentelle Umsetzung.....	38
3.1 Verwendete Materialien.....	38
3.2 Probenpräparation.....	39
3.2.1 Vorbehandlung der Materialproben	39
3.2.2 Dünnschichtpräparation	40
3.2.3 Dickschichtpräparation	41
3.3 Parameter der röntgendiffraktometrischen Analyse	41
3.4 Quantifizierung	42
3.4.1 Externe Kalibrierung.....	42
3.4.2 Interner Standard	43
3.4.3 Standardaddition	44
4 Ergebnisse	45
4.1 Probenpräparation.....	45
4.1.1 Vorbehandlung der Materialproben	45

4.1.2	Dünnschichtpräparation	47
4.1.3	Dickschichtpräparation	47
4.2	Reproduzierbarkeit bei der Quantifizierung von Reflexlagen	47
4.2.1	Präparative Einflüsse und Reproduzierbarkeit.....	48
4.2.2	Analytische Reproduzierbarkeit.....	53
4.2.3	Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der integralen Intensitäten.....	55
4.3	Quantifizierung	57
4.3.1	Externe Kalibrierung.....	58
4.3.2	Interner Standard	60
4.3.3	Standardaddition	66
5	Diskussion der Ergebnisse und Fazit.....	69
5.1	Probenpräparation.....	69
5.2	Einflussfaktoren bei der Quantifizierung von Reflexlagen	70
5.3	Quantifizierung	74
6	Ausblick.....	78
Anhang.....		82
a.	Theoretische Grundlagen	82
b.	Verwendete Geräte.....	83
c.	Verwendete Materialien und Chemikalien	85
d.	Probenpräparation	86
e.	Phasenkontrastmikroskopische Aufnahmen	89
f.	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	92
g.	Röntgendiffraktometrische Aufnahmen	95
h.	Quantifizierung mittels externer Kalibrierung.....	98
i.	Quantifizierung mittels internem Standard	103
j.	Quantifizierung mittels Standardaddition.....	121

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau eines $[\text{SiO}_4]^{-4}$ -Tetraeders. ^[1]	20
Abbildung 2: Aufbau eines Translationsgitters und dessen Beschreibung über die Länge und räumliche Orientierung der Vektoren a, b und c. ^[12]	23
Abbildung 3: Bestimmung der Atomlage im kristallographischen Achsensystem. ^[12]	24
Abbildung 4: Netzebenenschar im kristallographischen Achsensystem (links) und Ermittlung der Miller-Indizes (rechts). ^[12]	24
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Beugungserscheinungen an einer Netzebenenschar. ^[12]	25
Abbildung 6: Röntgendiffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie, welches am IFA verwendet wird.	26
Abbildung 7: Auswirkungen der $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Strahlung auf die Form des Reflexes. Hier am Beispiel des Reflexes von Anatas bei etwa $82^\circ 2\theta$ unter Verwendung einer Röntgenröhre mit Cobalt als Anodenmaterial.	27
Abbildung 8: Auftragung der Massenschwächungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Photonenenergie für das Element Silicium. ^[24] Die Photonenenergien für die Kupfer- (orange) und Kobaltstrahlung (grün) sind zusätzlich durch senkrechte Linien markiert.	31
Abbildung 9: Verläufe der Massenschwächungskoeffizienten ^[24] in Abhängigkeit der Wellenlänge für alle relevanten Elemente im Rahmen dieser Masterthesis. Die Wellenlängen für die Kupfer- und Kobaltstrahlung sind zusätzlich durch senkrechte Linien markiert.	32
Abbildung 10: Lasergranulometrische Bestimmung der Korngrößenverteilung aller verwendeten Materialien.	51
Abbildung 11: Untergrundanhebung im Diffraktogramm im Bereich der Reflexlage des Quarzes bei $24,3^\circ 2\theta$ aufgrund der verschiedenen verwendeten Materialien im Vergleich mit den zugehörigen Blindwertmessungen derselben Filter vor der Belegung (pink durchgezogene Linien). Die starke Untergrundanhebung beim Chromit kann durch den Effekt der Fluoreszenz erklärt werden.	53
Abbildung 12: Vergleich von fünf gleichartig belegten Silbermembranfiltern (0,2 mg Quarz mit 0,2 mg Anatas). Das Displacement geht auf die unterschiedlich gute (ebene) Ablage des Filters im Probenhalter zurück.	55
Abbildung 13: Untergrundverläufe der Dickschichtpräparate von Realproben mit 5 % Quarz und Anatas als internem Standard. Abhängig vom Matrixmaterial zeigen sich deutliche Unterschiede.	56
Abbildung 14: Vergleich der erhaltenen Quarzreflexe bei $31,0^\circ 2\theta$ in Diffraktogrammen von Dickschichtpräparaten der Realproben mit jeweils 5 % Quarz und Anatas als internem Standard.	56
Abbildung 15: Überlagerung der Diffraktogramme von fünf gleichartig hergestellten Dickschichtpräparaten aus reinem Anatas. Nur bei einer von fünf Proben ist ein leichtes Displacement festzustellen.	57
Abbildung 16: Überlagerte Diffraktogramme der Dreifachmessung von jeweils einem Silbermembranfilter mit einer Belegung bestehend aus 0,320 mg Quarz, 0,4 mg Anatas und 1,0 mg Chromit.	58
Abbildung 17: Überlagerte Diffraktogramme aus der dreimaligen Analyse von Dickschichtpräparaten des Chromit mit 7,5 % Quarz.	59
Abbildung 18: Unterschiede bei der Auswertung des Quarzreflexes bei $24,3^\circ 2\theta$ für einen mit 0,085 mg Quarz belegten Silbermembranfilter durch die softwareabhängige Untergrundanpassung (siehe Text).	61
Abbildung 19: Verschiedene Auswertungen der integralen Intensitäten derselben Analyse des Quarzreflexes bei $24,3^\circ 2\theta$ für einen mit 0,085 mg Quarz belegten Silbermembranfilter. Bei wiederholter Anwendung der softwaregestützten Ermittlung der integralen Intensitäten ergeben sich Unterschiede (siehe Text).	62
Abbildung 20: Überlagerung der erhaltenen Diffraktogramme mit 0,320 mg Quarz (schwarz markierte Reflexlagen) und 0,4 mg internem Standard (lila = Korund, orange = Anatas) für die Dünnschichtpräparation.	70

Abbildung 21: Überlagerung der erhaltenen Diffraktogramme mit 10 % Quarz und internem Standard (lila = Korund, orange = Anatas) für die Dickschichtpräparation bei der Hauptreflexlage des Quarzes von $31,0^\circ 2\theta$	71
Abbildung 22: Überlagerung der Diffraktogramme der Realproben mit 10 % Quarz für die Dickschichtpräparation. Auffällig sind die unterschiedlichen Untergrundverläufe.	76
Abbildung 23: Überlagerung der Diffraktogramme der Realproben an der Reflexlage des Quarzes von $31,0^\circ 2\theta$ mit einem Gehalt von ca. 10 % Quarz für die Dickschichtpräparation.	76

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Massenschwächungskoeffizienten der für die Masterthesis relevanten Elemente für die Nutzung von Kobalt- bzw. Kupferstrahlung.	28
Tabelle 2: Berechnete Massenschwächungskoeffizienten der für die Masterthesis relevanten Verbindungen.	29
Tabelle 3: Integrale Intensitäten des Quarzes bei 24,3 °2θ für Dünnschichtpräparate mit einer Quarzbelegung von 0,320 mg und 0,4 mg Korund bzw. Anatas oder 1,0 mg Chromit, Diamant oder Ferrosilicium. Alle integralen Intensitäten wurden anhand des zugehörigen Monitorfaktors harmonisiert.	50
Tabelle 4: Integrale Intensitäten für Quarz bei 24,3 °2θ, bestimmt an fünf gleichartigen Dünnschichtpräparaten.	51
Tabelle 5: Integrale Intensitäten des Quarzes bei 31,0 °2θ für die Realproben mit einem Quarzgehalt von 5 % und Anatas als internem Standard bei der Anwendung der Dickschichtpräparation.	53
Tabelle 6: Integrale Intensitäten des Anatases bei 29,5 °2θ von fünf gleichartigen Präparaten bei der Anwendung der Dickschichtpräparation.	53
Tabelle 7: Vergleich integraler Intensitäten für die dreifache Analyse (A1, A2, A3) gleichartiger Dünnschichtpräparate.	55
Tabelle 8: Vergleich integraler Intensitäten für die dreifache Analyse (A1, A2, A3) gleichartiger Dickschichtpräparate.	56
Tabelle 9: Zusammenstellung der ermittelten integralen Intensitäten für die verschiedenen Auswertungen aus Abbildung 19 und dem daraus resultierenden Mittelwert und den Standardabweichungen.	57
Tabelle 10: Reflexlagen für die Quantifizierung von Quarz im etablierten Analysenverfahren des IFA ^[25]	58
Tabelle 11: Zusammenstellung der Geradengleichungen der Hauptreflexe des Quarzes für die externen Kalibrierung bei Dünnschichtpräparaten.	59
Tabelle 12: Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Ableitung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Quarz im Rahmen der externen Kalibrierung auf Grundlage der Kalibrieransätze aus Tabelle 23.	60
Tabelle 13: Für die Quantifizierung herangezogene Reflexlagen von Quarz, Korund und Anatas.	62
Tabelle 14: Zusammenfassung der integralen Intensitäten für die beiden Hauptreflexlagen des Quarzes bei der Anwendung der verschiedenen internen Standards im Rahmen der Dünnschichtpräparation.	66
Tabelle 15: Zusammenfassung der integralen Intensitäten für die beiden Hauptreflexlagen des Quarzes bei der Anwendung der verschiedenen internen Standards im Rahmen der Dickschichtpräparation.	67
Tabelle 16: Zusammenstellung der Parameter der Geradengleichungen für die Quantifizierung mittels Standardaddition bei Dünnschichtpräparaten und die daraus resultierenden (prozentualen) Massenanteile für Quarz.	68
Tabelle 17: Zusammenstellung der Parameter der Geradengleichungen für die Quantifizierung mittels Standardaddition bei Dickschichtpräparaten und die daraus resultierenden (prozentualen) Massenanteile für Quarz.	69
Tabelle 18: Zusammenstellung der integralen Intensitäten für die Reflexlage von Quarz bei 31,0 °2θ aus den Diffraktogrammen der Realproben mit etwa 10 % Quarzgehalt für die Dickschichtpräparation.	73
Tabelle 19: Gegenüberstellung der Reproduzierbarkeit für die Präparation, Analyse und Auswertung für die Dünn- und Dickschichtpräparation.	74

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
aMa	Autorisierte*r Mitarbeiter*in
A-Staub	alveolengängiger Staub
BG	Bestimmungsgrenze
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
DGUV	Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDX	energiedispersive Röntgenmikroanalyse
EN	Europäische Norm
Ferrosil.	Ferrosilicium
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IFA	Institut für Arbeitsschutz
ISO TC	International Organization for Standardization/ Technical Committees
MTD	Messtechnischer Dienst
MW	Mittelwert
n.d.	nicht detektiert
NG	Nachweisgrenze
NIST	National Institute of Standards and Technology
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIR	Reference Intensity Ratio
SD,rel.	Relative Standardabweichung
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
UVT	Unfallversicherungsträger
VE	Vollentsalzt
WFR	Wiederfindungsrate
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)
z.B.	zum Beispiel

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
$a_{A,i}$	Anstieg der Geradengleichung bei der Verwendung des Reflex i des Analyten A
$a_{A,i;IS,j}$	Anstieg der Geradengleichung bei der Verwendung der Reflexe i bzw. j des Analyten A bzw. internem Standards IS
a, b, c	Vektoren im Translationsgitter
$b_{A,i}$	Schnittpunkt mit der Y-Achse bei der Verwendung des Reflex i des Analyten A
c	Lichtgeschwindigkeit (299792458 m/s)
d	Netzebenenabstand in m bzw. Å
E_{photon}	Photonenenergie in MeV
F_M	Monitorfaktor für die Korrektur der integralen Intensität
h	Planck'sches Wirkungsquantum ($4,135669212 \cdot 10^{-15}$ eVs)
$I_{A,i}$	Integrale Intensität des Analyten A für den Reflex i in $\text{cts} \cdot 2\theta$
$I_{IS,j}$	Integrale Intensität des internen Standards IS für den Reflex j in $\text{cts} \cdot 2\theta$
$I_{Si,i}$	Integrale Intensität des Reflex i des Si zum Zeitpunkt der Quantifizierung der Probe in $\text{cts} \cdot 2\theta$
$I_{Si,i,\text{Kalibrierung}}$	Integrale Intensität des Reflex i des Si zum Zeitpunkt der Kalibrierung in $\text{cts} \cdot 2\theta$
$\hat{I}_{A,i}$	aus der Kalibrierfunktion ermittelter Messwert bei bekanntem x_A
$IR_{A,i}$	Verhältnissfaktor zwischen dem Reflex i des Analyten A und dem Reflex j des internen Standards IS unter Berücksichtigung der Massenanteile x_A bzw. x_{IS}
$IR_{A,IS}$	Intensitätsverhältnis zwischen Analyt A und internem Standard IS
m_A	Masse des Analyten in mg
$m_{A,\text{add.}}$	zugegebene Masse an Analyt in mg
m_{Probe}	Einwaage der Probe in mg
m_Q	eingewogene Masse Quarz für die Suspension in mg
$m_{Q,\text{Filter}}$	Masse Quarz auf dem Filter in mg
N	Anzahl der einfließenden Messwerte bzw. Höhe des Untergrundrauschens
n	Ganzzahliges Vielfaches (1, 2, 3, ...)
n_1, n_2, n_3	Verschiebung eines Punktes im Translationsgitter

Symbol	Bedeutung
R	Richtigkeit
r	Lage eines Punktes im Translationsgitter
$RIR_{A,i}$	Mittelwert aus den berechneten Verhältnissfaktoren $IR_{A,i}$
S	Signalhöhe
s	Standardabweichung
s_I	Reststandardabweichung der integralen Intensitäten
s_X	Verfahrensstandardabweichung
u_i	Atommasse des Elements i in u
$V_{Susp.}$	Volumen der Ausgangssuspension in ml
$V_{Susp.Q}$	zu pipettierendes Volumen der Quarzsuspension in μ l
V_X	Verfahrensvariationskoeffizient bzw. relative Verfahrensstandardabweichung in %
WFR	Wiederfindungsrate in %
X_A	prozentualer Massenanteil des Analyt A in %
$X_{A,rel.}$	Prozentualer Massenanteil bezogen auf den Erwartungswert in %
x_A	Massenanteil des Analyten A in der Mischung
$x_{A,soll}$	theoretischer Massenanteil (= Erwartungswert)
x_{BG}	Bestimmungsgrenze
x_{EW}	Einzelwert
x_i	Massenanteil des Elements i in cm^2/g
x_{IS}	Massenanteil des internen Standards IS in der Mischung
x_{NG}	Nachweisgrenze
$xR_{A,IS}$	Massenanteilsverhältnis zwischen Analyt A und internem Standard IS
x_{wahr}	Wahrer Wert des Analyten
$ x_A $	Betrag des Massenanteils des Analyten A
$\bar{x}$	Mittelwert
θ	Beugungswinkel in °
λ	Wellenlänge in m bzw. Å
μ	Absorptionskoeffizient in cm^{-1}
ρ	Dichte in g/cm^3
$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$	Massenschwächungskoeffizient des Elements i in cm^2/g
$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_P$	Massenschwächungskoeffizient der Probe in cm^2/g

Zusammenfassung

Lungengängige Quarzstäube können erwiesenermaßen Silikosen und auch Lungenkrebs auslösen. In diesem Zusammenhang werden im Sinne der Prävention und für Recherchen im Rahmen der Anerkennung einer Berufskrankheit, neben lungengängigen Stäuben auch am Arbeitsplatz auftretende Materialien untersucht. Am IFA wird die Quantifizierung von Quarz standardmäßig anhand einer Analyse mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Es ist bekannt, dass die Begleitkomponenten in den Materialien eine abschwächende oder auch verstärkende Wirkung auf die detektierte Intensität der Quarzreflexe haben können.

Auf internationaler Ebene ist derzeit ein Normungspapier in Arbeit, welches die Quantifizierung von Quarz in Materialproben über verschiedene Quantifizierungsverfahren unter Anwendung unterschiedlicher Präparationstechniken zum Thema hat. Ziel ist es, die Absorptionseffekte in der Quantifizierung zu berücksichtigen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Quantifizierung mittels externem Standard, internem Standard und Standardaddition sowohl für die Dünnschicht- als auch Dickschichtpräparation untersucht. Die Quantifizierung für die Dünnschichtpräparation erwies sich erwartungsgemäß als weniger anfällig bezüglich der Absorptionseffekte als die Dickschichtpräparation. Die Quantifizierung mittels externer Kalibrierung für die Dünnschichtpräparation wird standardmäßig am IFA angewendet und bedurfte keiner Anpassung. Eine Anwendung der Quantifizierung mittels internem Standard und der Standardaddition konnte erfolgreich umgesetzt werden. Neben dem Absorptionseffekt, haben sich vor allem Reflexüberlagerungen und die Ermittlung der integralen Intensitäten als größte Einflussfaktoren auf die Quantifizierung herausgestellt.

Abstract

It is known that respirable quartz dusts can cause silicosis and lung cancer. In this context, materials occurring in the workplace are also analysed in addition to respirable dusts for the prevention and investigation of occupational diseases. At IFA, the quantification of quartz is carried out by using X-ray diffraction. It is known that the components present in the materials can have an attenuating or intensifying effect on the peak intensity of the quartz reflections. On an international level, a standardization paper is currently worked on that deals with the quantification of quartz in material samples using different quantification methods and preparation techniques.

In the context of this work, the quantification was carried out by using external standard, internal standard and standard addition method for specimen with infinite or thin thickness. As expected, the quantification for thin thickness was less affected by the absorption effect than specimen of infinite thickness. The quantification with external calibration for the thin thickness specimen has been already applied at the IFA and did not need any modification. The quantification with internal standard and the standard addition could be implemented successfully. In addition to the absorption effect, reflection overlays and the determination of the integral intensities are the main influence factors on the quantification.

1 Einleitung

Am Institut für Arbeitsschutz (IFA) der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) wird im Auftrag der Unfallversicherungsträger (UVT) eine Vielzahl an Gefahrstoffen, welche an Arbeitsplätzen vorkommen können, analysiert. Vor allem luftgetragene Gefahrstoffe stehen im Fokus der Untersuchungen. Daneben sind verschiedenste Materialproben ebenso von Bedeutung, da diese oft den Ursprung für die auftretenden Gefährdungen darstellen.

Lungengängige Quarzstäube können erwiesenermaßen Silikosen auslösen. Auch die Entstehung von Lungenkrebs bei langfristig hohen Quarzexpositionen ist belegt. In diesem Zusammenhang zählen die durch den Gefahrstoff Quarz verursachten Lungenerkrankungen zu den seit Jahrzehnten anerkannten und entschädigten Berufskrankheiten in Deutschland. Eine Substitution des Quarzes ist in der Praxis oftmals nicht möglich, weshalb im Sinne der Prävention die Quarzexposition minimiert werden muss. Ein Indikator hierfür ist, neben der wiederkehrenden Analyse luftgetragener Arbeitsplatzstäube, die Untersuchung verwendeter Rohstoffe und Zwischenprodukte, sowie abgelagerte Stäube aus verschiedensten Arbeitsbereichen.

Aufgrund der starken Variabilität der vorkommenden Materialien, muss die Quantifizierung von Quarz hohen Anforderungen genügen. Die röntgendiffraktometrische Analyse stellt in diesem Zusammenhang eine robuste und ausreichend selektive und sensitive Analysenmethode dar. Dennoch sind diesem Verfahren Grenzen gesetzt, sei es durch Einflüsse der Probenpräparation oder durch Absorptionseffekte der Begleitkomponenten. Diese können zu unsystematischen Minder- als auch Überbefunden führen. Durch die Anwendung verschiedener Präparationstechniken und Quantifizierungsmethoden können diese Effekte sichtbar gemacht und damit eine valide Quantifizierung umgesetzt werden.

Im internationalen Kontext beschäftigen sich verschiedene Arbeitsgruppen der ISO/TC (International Organization for Standardization/ Technical Committees) mit der Vereinheitlichung der in den jeweiligen Ländern angewendeten Analysenverfahren. Auf dieser ISO-Ebene ist in der TC 146/SC 2/Working Group 7 „silica“ derzeit ein Normungsentwurf in Arbeit, welcher sich mit der Untersuchung von Materialproben mittels Röntgendiffraktometrie beschäftigt. Für die Quantifizierung sind in der Entwurfsfassung verschiedene Präparationstechniken und Quantifizierungsverfahren aufgeführt, welche im Zusammenhang mit der Erstellung dieser Masterthesis auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht werden sollen.

Bisher wird am IFA die Quantifizierung von Quarz auf Silbermembranfiltern mittels externer Kalibrierung durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein sogenanntes Dünnschichtverfahren. Im Rahmen der vorliegenden Masterthesis wurde die Anwendbarkeit weiterer Quantifizierungsmethoden, wie die Verwendung eines internen Standards oder die Standardaddition, sowohl für die Dünnschicht- als auch Dickschichtpräparation untersucht und mit der bisher üblichen Quantifizierungsmethode verglichen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Siliciumdioxid

2.1.1 Kristallines Siliciumdioxid

Siliciumdioxid ist eine in der Natur häufig vorkommende Verbindung und bildet sogenannte SiO_4 -Tetraeder aus (siehe Abbildung 1). Ein Siliciumatom (schwarz) ist dabei an vier Sauerstoffatome (weiß) gebunden. Jedes Sauerstoffatom ist durch die Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder über die Ecken an zwei Siliciumatome gebunden, so dass daraus die Summenformel SiO_2 resultiert.^[1]

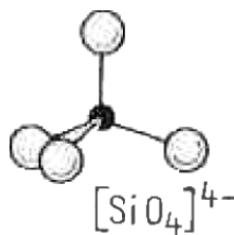


Abbildung 1: Aufbau eines $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeders.^[1]

Die räumliche Orientierung der über die Ecken verknüpften SiO_4 -Tetraeder, bestimmt die vorhandene Siliciumdioxidmodifikation, welche sowohl eine amorphe als auch kristalline Struktur aufweisen kann. Die amorphen Phasen sind, aufgrund ihrer unregelmäßigen nicht translationalen Struktur, röntgendiffraktometrisch zumeist nicht quantifizierbar und im Zusammenhang mit dieser Masterthesis nicht von Bedeutung. Lediglich 5 kristalline Modifikationen des Siliciumdioxids sind bei Raumtemperatur stabil (siehe Stabilitätsdiagramm in Abbildung 24 im Anhang a).^{[2][3]}

Im Rahmen des Arbeitsschutzes sind die Modifikationen Quarz, Cristobalit und Tridymit von Bedeutung. Hierbei ist zu beachten, dass jeweils eine Tief-(α) und eine Hochtemperaturmodifikation (β) existiert. Durch das Erhitzen des α -Quarzes auf mindestens 573 °C wird dieser reversibel zu β -Quarz umgewandelt. Eine weitere Temperaturerhöhung auf mindestens 870 °C führt zur Bildung von β -Tridymit, welcher ab 1470 °C in β -Cristobalit übergeht. Sowohl der β -Tridymit, als auch der β -Cristobalit bilden beim Abkühlen ihre entsprechende Tieftemperaturmodifikation aus (siehe schematische Darstellung in Abbildung 25 Anhang a). In ihrer Kristallstruktur unterscheiden sich die jeweilige Tief- und Hochtemperaturmodifikation minimal in ihren Atomlagen und Bindungswinkeln.^[4]

Die Unterschiede zwischen den Modifikationen Quarz, Cristobalit und Tridymit sind im Vergleich zu den Tief- und Hochtemperaturmodifikation jedoch deutlicher (siehe Darstellung der Kristallstrukturen in Abbildung 26 im Anhang a). Von den drei aufgeführten Modifikationen spielt der Tridymit aufgrund seines seltenen Vorkommens eine eher untergeordnete Rolle.

Der Quarz dagegen ist eines der häufigsten Minerale der Erdkruste und findet in diversen Arbeitsbereichen Anwendung, beispielsweise bei der Gewinnung quarzhaltiger Kiese und Sande oder als Formgrundstoff in der Gießereiindustrie. Die Modifikation Cristobalit kommt im Vergleich zum Quarz seltener vor, ist aber dennoch nicht zu vernachlässigen. Er wird unter anderem als Füllstoff in Straßenmarkierungsfarben und in Fassadenfarben verwendet. Die verschiedenen Modifikationen finden auch in Kombination Anwendung, wie beispielsweise Quarz und Cristobalit in der Dentalmassen- und Schmuckherstellung.^[3]

2.1.2 Siliciumdioxid im Kontext des Arbeitsschutzes

Das Einatmen von Stäuben führt zur Aufnahme von erwiesenermaßen toxischen oder krebserzeugenden Gefahrstoffen, wodurch krankhafte Veränderungen der Atemwege auftreten können. Die Art und Weise der Veränderung ist unter anderem von der Größe, der Form und dem Chemismus der eingeatmeten Partikel abhängig.^[7]

Die Partikelgröße hat einen wesentlichen Einfluss auf die Eindringtiefe in die Atemwege. Je kleiner die Partikel sind, desto tiefer können sie in die Atemwege gelangen. In der DIN EN 481 sind Angaben zur Abscheideeffizienz in Abhängigkeit vom aerodynamischen Partikeldurchmesser zu finden, welche die Grundlage für die im Arbeitsschutz gängigen Fraktionen bilden (siehe Abscheidefunktionen in Abbildung 27 im Anhang a).^[6]

Partikel mit einem aerodynamischen Partikeldurchmesser von $> 10 \mu\text{m}$ werden in den oberen Atemwegen, also dem Brust-, Kehlkopf-, Rachen- und Nasenbereich abgeschieden. Diese bilden die sogenannte einatembare bzw. thorakale Fraktion. Partikel unterhalb dieses Wertes können dagegen bis in die Lungenbläschen gelangen und werden als alveolengängige Fraktion bezeichnet. Zu berücksichtigen ist, dass die einatembare Fraktion auch die Partikel der thorakalen und alveolengängigen Fraktion beinhaltet. Selbiges gilt für die thorakale Fraktion, welche ebenso die Partikel umfasst, die per Definition der alveolengängigen Fraktion (auch A-Staub-Fraktion genannt) entsprechen.^[6]

In den oberen Atemwegen sorgen verschiedene Reinigungsmechanismen dafür, dass eingeatmete Partikel abgehustet oder verschluckt werden können. In den Lungenbläschen (sog. nichtcilierte Luftwege) dagegen werden die Partikel vom dort vorhandenen Sekret umhüllt, anschließend von Fresszellen, den Makrophagen, aufgenommen und nach außen transportiert.^[3]

Dem Chemismus und Struktur von partikulären Gefahrstoffen wird in verschiedenen Technischen Regeln Rechnung getragen. In der TRGS 906 sind krebserzeugende Tätigkeiten oder Verfahren zusammengestellt, welche auch den Umgang mit alveolengängigem Staub, bestehend aus kristallinem Siliciumdioxid (Quarz und Cristobalit), umfasst. In diesem Zusammenhang wird auf ein Begründungspapier des Ausschusses für Gefahrstoffe (AGS) hingewiesen,

in dem ein sogenannter Beurteilungsmaßstab von 50 µg/m³ aufgeführt ist, welcher zur Bewertung der arbeitsplatzbezogenen Exposition heranzuziehen ist.

Im Kontext des Arbeitsschutzes wird an dieser Stelle von den sogenannten silikogenen Komponenten gesprochen, welche die Modifikationen Quarz, Cristobalit und Tridymit umfassen. Ist der silikogene Staub fein genug um in die Alveolen vorzudringen, kann es dort zur Ausbildung einer Fibrose, also der Vernarbung des Lungengewebes kommen. Die damit zusammenhängenden Reaktionsmechanismen sind bis heute noch nicht abschließend aufgeklärt. Klar ist jedoch, dass die silikogenen Partikel toxisch auf Makrophagen wirken. Werden die Partikel von den Makrophagen aufgenommen, setzen diese aufgrund der toxischen Wirkung verschiedene Botenstoffe frei, welche wiederum entzündliche Prozesse auslösen. Die damit einhergehende Narbenbildung und Versteifung der Lunge kann ab einem bestimmten Zeitpunkt auch ohne weitere Inhalation silikogener Partikel voranschreiten (Fibrose). Um eine solche Vernarbung des Lungengewebes zu entwickeln, ist aber zunächst eine mehrjährige Quarzstaubexposition notwendig.

Die dargestellte krankhafte Veränderung der Lunge wird auch als Silikose, Stein- oder Quarzstaublunge bezeichnet und ist nicht heilbar. Typische Symptome einer Silikose sind Reizhusten und Auswurf, im fortgeschrittenen Krankheitsverlauf steigert sich dies bis zur Atemnot und Brustschmerzen. Bei langjähriger Exposition gegenüber vergleichsweise hohen Quarzstaubkonzentrationen kann es auch zur Ausbildung von Lungenkrebs kommen.^[3]

Aktuell existieren im Zusammenhang mit Quarz drei anerkannte Berufskrankheiten:^[10]

- Nr. 4101: Quarzstaublungerkrankung (Silikose)
- Nr. 4102: Quarzstaublungerkrankung in Verbindung mit aktiver Lungentuberkulose (Siliko-Tuberkulose)
- Nr. 4112: Lungenkrebs durch die Einwirkung von kristallinem Siliciumdioxid (SiO₂) bei nachgewiesener Quarzstaublungerkrankung (Silikose oder Siliko-Tuberkulose)

Der schwerwiegende Verlauf der genannten Berufskrankheiten zeigt die dringende Notwendigkeit auch schon präventiv im Arbeitsumfeld aktiv zu werden, um deren Entstehung so gut wie möglich zu vermeiden. Hierfür haben die verschiedenen UVT messtechnische Dienste (MTD) mit autorisierten Mitarbeitern (aMa), welche die Probenahmen in verschiedenen Unternehmen und Arbeitsbereichen deutschlandweit planen und durchführen. Neben der Sammlung luftgetragener Stäube, werden auch Materialproben oder abgelagerte Stäube für die Beurteilung möglicher Expositionen am Arbeitsplatz herangezogen. Nicht nur im Rahmen der Prävention werden Untersuchungen durchgeführt, auch im Zuge laufender Recherchen zur Frage der Anerkennung einer Berufskrankheit werden die UVT aktiv.

Die Analyse quarzhaltiger luftgetragener Stäube erfolgt am IFA standardmäßig mittels Infrarotspektroskopie oder Röntgendiffraktometrie. Materialproben und abgelagerte Stäuben werden routinemäßig mittels röntgendiffraktometrischer Analyse untersucht, welche Gegenstand der vorliegenden Masterthesis ist.

2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie nutzt die Beugungseffekte von Röntgenstrahlung an Kristallgittern aus. Die resultierenden Diffraktogramme sind charakteristisch für jedes Mineral, wodurch eine Identifizierung und Unterscheidung verschiedener Modifikationen möglich ist. In diesem Kapitel werden die relevanten Grundlagen zum Verständnis der Röntgendiffraktometrie dargestellt.

2.2.1 Kristallographie

Grundlegend für eine röntgendiffraktometrische Analyse ist das Vorhandensein eines Kristallgitters. Um diesen Kristallgitteraufbau zu beschreiben, muss zunächst die kleinstmögliche Einheit, die sogenannte Elementarzelle ermittelt werden. Diese wird durch drei Vektoren (a , b und c) und deren Länge und räumliche Orientierung charakterisiert. Durch die Aneinanderreihung dieser Vektoren wird das Translationsgitter aufgespannt (siehe Abbildung 2).^[12]

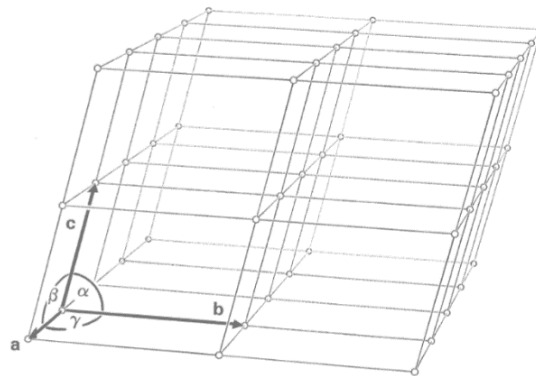


Abbildung 2: Aufbau eines Translationsgitters und dessen Beschreibung über die Länge und räumliche Orientierung der Vektoren a , b und c .^[12]

Die Summe der drei Vektoren beschreibt die Lage eines Punktes im Translationsgitter, wobei die ganzzahligen Parameter n_1 , n_2 und n_3 die Verschiebung im Raum darstellen.

$$r = n_1 \cdot a + n_2 \cdot b + n_3 \cdot c \quad (1)$$

Um die Lage eines Atoms in einem Gitter beschreiben zu können, werden die Vektoren a , b und c als kristallographisches Achsensystem verwendet, welches auch eine schiefwinklige Ausrichtung aufweisen kann. Die Atomlage in diesem Achsensystem wird durch die Parameter

x, y und z beschrieben, welche immer als Bruchteil des zugehörigen Vektors dargestellt werden. Im Beispiel aus Abbildung 3 werden die Parameter x, y und z über $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ beschrieben.^[12]

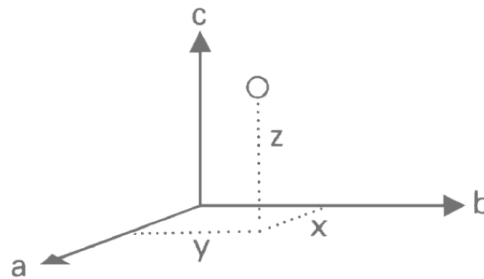


Abbildung 3: Bestimmung der Atomlage im kristallographischen Achsensystem.^[12]

Der Kristallaufbau eines Minerals kann über die verschiedenen Kristallsysteme bzw. -gitter definiert werden. Im Rahmen dieser Thesis soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Wichtig für die röntgendiffraktometrische Analyse sind die sogenannten Miller-Indizes. Diese Indizes beschreiben die Orientierung einer Netzebenenschar im Translationsgitter (siehe Abbildung 4, links). Eine Netzebene ist eine Fläche, welche durch die Gitterpunkte eines Kristalls aufgespannt wird und nicht immer einer real existierenden Fläche entspricht. Von einer Schar ist hier die Rede, da sich diese Fläche immer wieder im Kristall wiederholt.^[12]

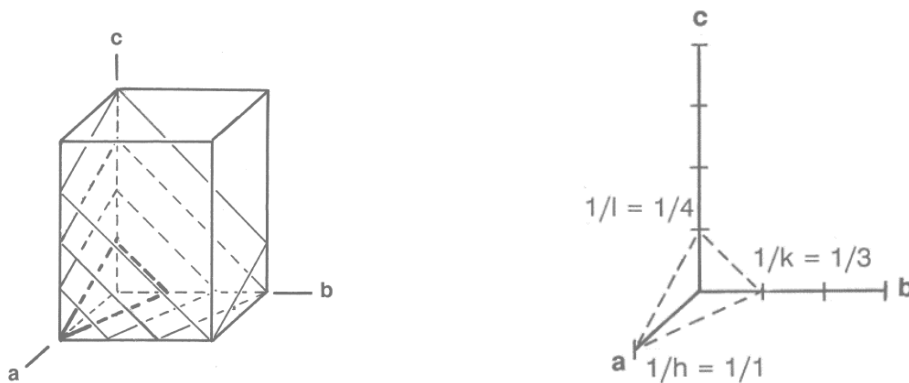


Abbildung 4: Netzebenenschar im kristallographischen Achsensystem (links) und Ermittlung der Miller-Indizes (rechts).^[12]

Der Abstand zwischen den sich wiederholenden Flächen ist immer gleich. Um eine Netzebenenschar eindeutig zu bestimmen, wird die Ebene die am nächsten zum Nullpunkt des kristallographischen Achsensystems liegt herausgezogen und deren Schnittpunkte mit den Achsen ermittelt (siehe Abbildung 4, rechts). Diese Schnittpunkte werden durch die Achsenabschnitte $\left(\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, \frac{1}{l}\right)$ beschrieben. Schneidet die Netzebene eine oder mehrere Achsenabschnitte nicht, so wird der Wert 0 vergeben. Aus dem Kehrwert der Achsenabschnitte resultieren die Miller-Indizes, welche auch als hkl-Werte bezeichnet werden.^[12]

2.2.2 Beugung von Röntgenstrahlen

Max von Laue bewies in einem Versuch 1912, dass die Röntgenstrahlung einen Wellencharakter und Kristalle einen gitterartigen Aufbau besitzen. Dieser Zusammenhang wurde durch ihn über die sogenannten Lauegleichungen beschrieben, welche eine zuverlässige Vorhersage über auftretende Beugungserscheinungen der Röntgenstrahlung zuließen. Die Grundbedingung für die Beobachtung dieser Beugungseffekte ist das Vorhandensein einer Netzebene. Über die Art des Kristallgitters und damit über die vorliegende Substanz konnte aber noch keine Aussage getroffen werden.^[13]

Diesem Aspekt wendete sich W. L. Bragg zu, welcher nur wenig später eine einfache Gleichung für die auftretenden Beugungseffekte veröffentlichte. Er nahm an, dass die zu beobachtenden Effekte nicht nur auf einer Reflexion an einer Netzebene, sondern an einer Netzebenen-schar zurückzuführen sind. Aufgrund der kurzen Wellenlänge der Röntgenstrahlung, kann diese tiefer in einen Kristall eindringen und an weiteren, tiefer liegenden Ebenen gebeugt bzw. reflektiert werden (siehe Abbildung 5). Analog zur Reflexion von sichtbarem Licht gilt auch hier, dass der Einfallswinkel (θ_0) gleich dem Ausfallswinkel (θ) ist.^[13]

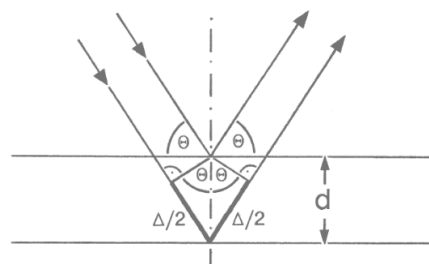


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Beugungserscheinungen an einer Netzebenen-schar.^[12]

Aus der Reflexion der monochromatischen Röntgenstrahlung an verschiedenen Netzebenen ergeben sich Interferenzen, welche sich nur dann zu einem messbaren Signal aufsummieren, wenn der Gangunterschied zwischen den reflektierten Strahlen gleich der Wellenlänge der Röntgenstrahlung oder einem ganzzahligen Vielfachen dieser Wellenlänge entspricht. Der mathematische Zusammenhang ist in der Bragg'schen Gleichung dargestellt:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2)$$

n	=	1, 2, 3, ...
λ	=	Wellenlänge der Röntgenstrahlung in Å
d	=	Netzebenenabstand in Å
θ	=	Beugungswinkel in °

Die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und der Beugungswinkel zum Messzeitpunkt sind bekannt, so dass sich daraus der Netzebenenabstand berechnen lässt. Die

Kombination verschiedener Netzebenenscharen und der damit einhergehenden Reflexionsercheinungen ist charakteristisch für ein bestimmtes Mineral und lässt damit eine qualitative Unterscheidung zu. Jeder Reflex kann damit eindeutig einem hkl-Wert zugeordnet werden.^[13] Neben der Position der Reflexe sind auch deren Intensitätsverhältnisse zueinander von Bedeutung. Sie werden durch verschiedene Strukturfaktoren, wie beispielsweise der Flächenhäufigkeit beeinflusst und ergeben ein typisches Muster^[13]. Im Anhang g sind die Diffraktogramme der relevanten Materialien im Rahmen dieser Masterthesis zusammengestellt und zeigen ebendiese typischen Reflexmuster. Sind diese Muster bekannt, können anhand von Abweichungen zwischen den typischen Intensitätsverhältnisse z.B. Textureffekte erkannt werden^[13]. Für eine quantitative Auswertung eines Diffraktogrammes sind neben dem Verlauf des Untergrundes vor allem die Reflexlagen und deren integrale Intensitäten von Bedeutung. All diese Parameter können unterschiedlich von äußeren Rahmenbedingungen beeinflusst werden, welche im Kapitel 2.2.4 dargestellt werden.

2.2.3 Aufbau eines Röntgendiffraktometers

Im Bereich der Röntgendiffraktion kommen verschiedene Geräte-Geometrien zum Einsatz. Am IFA wird ein Röntgendiffraktometer der Firma PANalytical (Typ: Empyrean) mit einer Bragg-Brentano-Geometrie verwendet (siehe Abbildung 6), bei der die Probe in einer waagerechten Position verbleibt und die Röntgenröhre und der Detektor simultan bewegt werden. Dabei wird sichergestellt, dass der Einfallswinkel (θ_0) und der Ausfallswinkel (θ) gleich groß sind und damit die Signale im Sinne der Bragg'sche Gleichung erfasst werden können.

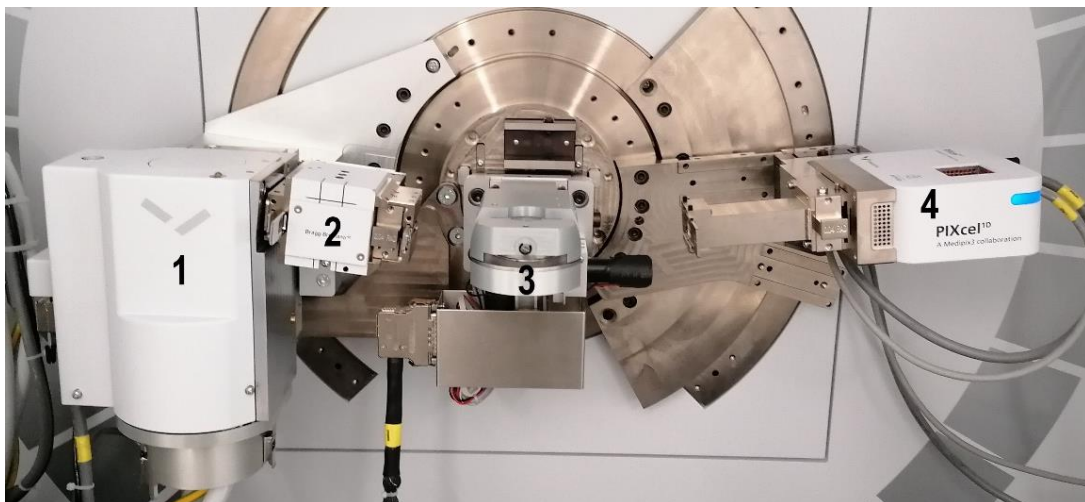


Abbildung 6: Röntgendiffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie, welches am IFA verwendet wird.

Die Röntgenstrahlung wird in einer Röntgenröhre erzeugt (Position 1 in Abbildung 6), bei der durch das Anlegen einer Hochspannung Elektronen aus einer Kathode, meistens ein Wolfram-

glühdraht, freigesetzt werden. Die Elektronen werden im elektrischen Feld zum Anodenmaterial hin beschleunigt, mit dem verschiedene Wechselwirkungsprozesse stattfinden. Die dabei freiwerdende Röntgenstrahlung folgt typischen Emissionsmustern und kann in Brems- und charakteristische Röntgenstrahlung unterschieden werden (siehe Abbildung 28 im Anhang a).^[12]

Die Bremsstrahlung entsteht durch das Abbremsen der beschleunigten Kathodenelektronen in der Elektronenhülle des Anodenmaterials. Da hier keine klar definierten Energieübergänge stattfinden, wird ein kontinuierliches Spektrum erzeugt. Treffen dagegen die beschleunigten Kathodenelektronen im Anodenmaterial auf ein Hüllelektron einer innenliegenden Schale, können sie dieses Elektron herausschlagen. Der dadurch entstandene instabile Zustand wird durch einen Elektronenübergang aus einer höheren Schale wieder ausgeglichen. Die dabei freiwerdende Strahlung stellt die charakteristische Röntgenstrahlung dar, welche immer diskrete Energiewerte umfasst und abhängig vom Ursprung des auffüllenden Elektrons ist. Im Bereich der Röntgendiffraktometrie ist lediglich die charakteristische Röntgenstrahlung und hier vor allem der Übergang von der L- auf die K- Schale von Bedeutung. Da die Elektronen einer Schale nicht mit der exakt gleichen Energie gebunden sind, kommt es bei dem Übergang von der L- auf die K-Schale zu minimalen Unterschieden in der freiwerdenden Energie. Die dabei entstehende Strahlung wird als $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ bezeichnet, wobei die Intensität der $K\alpha_2$ -Strahlung der Hälfte von $K\alpha_1$ entspricht. Je größer die Winkellage wird, desto mehr trennen sich $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ auf. Dies führt zur Ausbildung von Doppelpeaks, wobei sich die eben genannten Intensitätsverhältnisse widerspiegeln (siehe Abbildung 7).^[12]

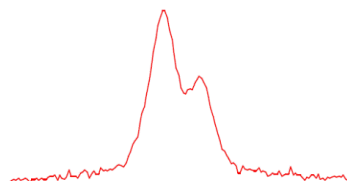


Abbildung 7: Auswirkungen der $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Strahlung auf die Form des Reflexes. Hier am Beispiel des Reflexes von Anatas bei etwa $82^\circ 2\theta$ unter Verwendung einer Röntgenröhre mit Cobalt als Anodenmaterial.

Das häufigste verwendete Anodenmaterial ist Kupfer. Da sich die daraus erzeugte Röntgenstrahlung je nach vorliegender Probe negativ auswirken kann (Einfluss der spezifischen Massenschwächung), ist im verwendeten Röntgendiffraktometer eine Feinstruktur-Röntgenröhre mit einem Anodenmaterial aus Cobalt verbaut. Auf die hier angeschnittene Problematik wird im Kapitel 2.2.4 eingegangen.

Für die quantitative Analyse wird der sogenannte Strichfokus der Röntgenröhre verwendet, durch den eine rechteckige Fläche auf der Probe (Position 3 in Abbildung 6) bestrahlt wird. Zu beachten ist, dass mit zunehmender Betriebsdauer der Feinstruktur-Röntgenröhre die kontinuierliche Abnahme der Röhrenintensität berücksichtigt werden muss, welche vor allem durch

die Abscheidung von Wolfram an den Berylliumfenstern der Röhre verursacht wird. Um die Einflüsse der Brems- und K β -Strahlung zu minimieren, ist eine Monochromatisierung der Röntgenstrahlung notwendig (Position 2 in Abbildung 6). Hierfür können verschiedene Methoden eingesetzt werden, die gängigsten sind der K β -Filter oder Kristallmonochromatoren.^[13] An Position 3 der Abbildung 6 befindet sich der waagrecht ausgerichtete Probenstisch. Sekundärseitig (Position 4) befindet sich der Detektor, welcher hier ein ortsauflösender Linear-detektor ist. Dieser registriert nicht nur das Auftreffen eines Photons, sondern auch dessen Ort in 2 θ -Richtung. Diese Art Detektor ermöglicht sehr schnelle Messungen mit einer guten Winkelauflösung und Linearität.^[14]

2.2.4 Einflussgrößen auf die röntgendiffraktometrische Messung

Eine röntgendiffraktometrische Analyse kann durch verschiedene Parameter mehr oder weniger stark beeinflusst werden. Hier ist zwischen den geräte- und den probenbedingten Einflussgrößen zu unterscheiden.^[13]

Durch immer wiederkehrende Analysen eines bekannten Präparates können gerätebedingte Einflüsse schnell erkannt werden. Eine Verschiebung der Reflexlagen oder eine untypische Veränderung der integralen Intensitäten der Reflexe des bekannten Präparates sind eindeutige Hinweise für ein geräteseitiges Problem. Zusätzlich kann anhand dieser wiederkehrende Analyse die kontinuierliche Veränderung der Röhrenintensität in einer Regelkarte dokumentiert und ein notwendiger Röhrenwechsel abgeschätzt werden.^[13] Am IFA erfolgt dies durch die Messung eines Siliciumplättchens.

Eine Verschiebung der Reflexlagen (Displacement) beruht oftmals auf einem Höhenfehler im Präparat, kann aber auch zu geringen Teilen durch die Transparenz der Probe beeinflusst werden. Eine solche Verschiebung der Reflexlagen kann durch bekannte Komponenten in der gemessenen Probe erkannt und korrigiert werden^[13]. Bei der Messung von beaufschlagten Silbermembranfiltern können die stark ausgeprägten Reflexlagen des Silbers für eine Korrektur herangezogen werden. Durch die Verwendung eines internen Standards ist dies auch für andere Präparationstechniken möglich.

Im Zusammenhang mit dieser Thesis werden zwei Präparationstechniken betrachtet. Standardmäßig wird am IFA die Dünnschichtpräparation durchgeführt. Hierbei wird eine maximale Staubmenge von 2 mg auf einen Silbermembranfilter überführt und röntgendiffraktometrisch analysiert. Aufgrund der geringen benötigten Probenmenge ist dieses Verfahren auch für luftgetragene Proben anwendbar. Eine weitere Präparationsart ist die Dickschichtpräparation. Hier werden für die Herstellung mehrere Gramm des Pulvers in einen Probenhalter eingefüllt und angepresst. Auf die Präparationstechniken wird im Kapitel 2.3 eingegangen.

Im Vergleich zur Verschiebung von Reflexlagen, gestaltet sich die Erfassung von Intensitätsveränderungen wesentlich schwieriger. Vor allem durch den sogenannten Textureffekt können Variationen in der integralen Intensität beobachtet werden. Die Körner der Probe nehmen aufgrund ihrer Kornform und der angewendeten Präparationstechnik eine bevorzugte Orientierung ein. Am stärksten ist dieser Effekt bei plättchenförmigen Materialien zu beobachten. Durch den Vergleich mit einem berechneten und damit texturfreien Diffraktogramm, kann dieser Effekt kenntlich gemacht werden.

Auch die Überstrahlung der Probe kann einen Einfluss auf die integrale Intensität haben. Bei der Verwendung einer festen Divergenzblende verändert sich die Länge der bestrahlten Fläche mit dem Einfallswinkel des Primärstrahls. Je kleiner der Einfallswinkel, desto länger ist die bestrahlte Fläche und desto größer ist der Anteil der Röntgenstrahlung, welcher nicht mit der Probe wechselwirken kann, da sie den umgebenden Untergrund bestrahlt. Eine Verringerung der probenbezogenen Reflexintensität in Kombination mit einer Untergrundanhebung ist das Resultat.^[13] Weitere Gründe für eine Untergrundanhebung sind auftretenden Fluoreszenz- oder Streuungseffekte.

Ein Teil der eben genannten probenbedingten Einflussgrößen kann durch eine angepasste Probenvorbereitung beeinflusst werden. Die Korngröße des Materials sollte im Bereich von 1 bis maximal 10 µm liegen. Es ist zu beachten, dass sehr geringe Korngrößen (< 0,2 µm) zu einer Linienverbreiterung führen können. Eine zu breite Korngrößenverteilung mit einem größeren Oberkornanteil führt dagegen zu einer schlechteren Verteilung der einzelnen Netzebenen und damit zu stark streuenden Intensitäten der einzelnen Reflexe. Durch eine Rotation der Probe kann dieser Effekt zwar minimiert, aber nicht vollständig eliminiert werden. Um den angestrebten Korngrößenbereich zu erreichen, sind in den meisten Fällen Zerkleinerungsschritte mittels Mahlung notwendig. Die Vorgabe des Korngrößenbereichs ist zusätzlich durch die Erfordernisse der Analyse alveolengängiger Stäube am IFA bedingt. Auch die Präparationsart hat einen Einfluss auf die Ausbildung einer Vorzugsorientierung. Die Befüllung eines Dickschichtprobenhalters von der Seite oder von unten weist dabei weniger Textureffekte auf, als eine Befüllung von oben mit einem anschließenden glatt streichen der Pulveroberfläche.^[13]

Die Wahl des verwendeten Anodenmaterials der Röntgenröhre hat ebenfalls einen Einfluss auf die röntgendiffraktometrische Messung. Nicht nur die Position der einzelnen Reflexe ist wellenlängenabhängig, sondern auch deren Intensität. Wie bereits beschrieben, wird als häufigstes Anodenmaterial Kupfer verwendet. Bei der Analyse eisenhaltiger Verbindungen führt dies zu Fluoreszenzeffekten, welche sich auf den Untergrundverlauf der Diffraktogramme auswirken können. Da am IFA auch eisenhaltige Proben analysiert werden, ist eine Röntgenröhre mit einem Anodenmaterial aus Kobalt verbaut.

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist das Absorptionsverhalten der Begleitkomponenten in der Probe. Durch die spezifische Absorption der Begleitkomponenten wird die integrale Intensität der Peaks der zu analysierenden Phase beeinflusst. Ist die Zusammensetzung einer Phase bzw. eines Minerals bekannt, kann deren sogenannter Massenschwächungskoeffizient wie folgt berechnet werden:^[13]

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_p = \sum x_i \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (3)$$

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_p$	=	Massenschwächungskoeffizient der Probe in cm ² /g
$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$	=	Massenschwächungskoeffizient des Element in cm ² /g
μ	=	Absorptionskoeffizient in cm ⁻¹
ρ	=	Dichte in g/cm ³
x_i	=	Massenanteil des Element i

Für die Ermittlung der Massenanteile werden die Atommassen der in der Verbindung enthaltenen Elemente herangezogen.^[13]

$$x_i = \frac{u_i}{\sum u_i} \quad (4)$$

u_i	=	Atommasse des Element i in u
-------	---	------------------------------

Die Massenschwächungskoeffizienten der einzelnen Elemente können aus verschiedenen Quellen bezogen werden. Über das National Institute of Standards and Technology (NIST) stehen die Massenschwächungskoeffizienten verschiedener Elemente in Abhängigkeit der Photonenenergie zur Verfügung. Diese stellen die Grundlage für die Berechnung der Massenschwächungskoeffizienten im Zusammenhang mit dieser Masterthesis dar.^[24]

Für die Photonenenergie gilt:^[4]

$$E_{\text{photon}} = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (5)$$

E_{photon}	=	Photonenenergie in MeV
h	=	Planck'sches Wirkungsquantum (4,135669212·10 ⁻¹⁵ eVs)
c	=	Lichtgeschwindigkeit (299792458 m/s)
λ	=	Wellenlänge in m

Die Wellenlänge der $K\alpha_1$ -Strahlung beträgt für Kobalt $1,789011 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ($= 1,789011 \text{ \AA}$) und für Kupfer $1,5405929 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ($= 1,5405929 \text{ \AA}$)^[13]. Die daraus resultierende Photonenenergie beträgt demnach für Kobalt:

$$E_{Kobalt} = 4,135669212 \cdot 10^{-15} \text{ eVs} \cdot \frac{299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{1,789011 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 6930,32 \text{ eV} = \underline{6,93 \cdot 10^{-3} \text{ MeV}}$$

Für Kupferstrahlung ergibt sich analog eine Photonenenergie von $8,05 \cdot 10^{-3} \text{ MeV}$.

Am SiO_2 soll beispielhaft die Berechnung des Massenschwächungskoeffizienten dargestellt werden. In Abbildung 8 sind die Massenschwächungskoeffizienten für das Element Silicium in Abhängigkeit der Photonenenergie aufgetragen (schwarz gestrichelter Kurvenverlauf).

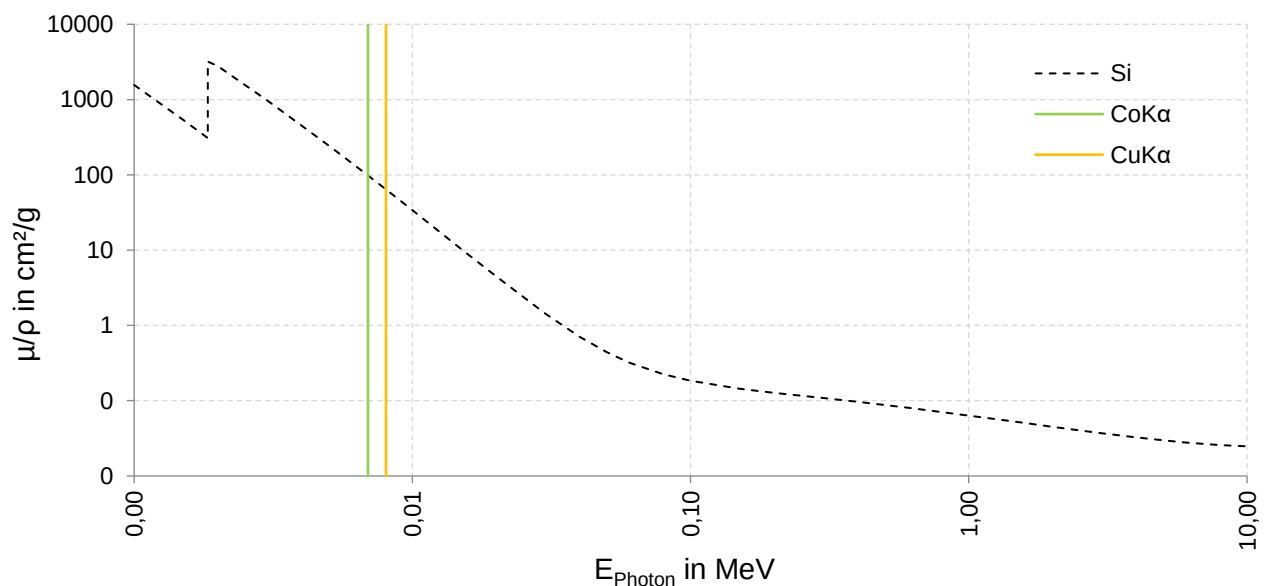


Abbildung 8: Auftragung der Massenschwächungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Photonenenergie für das Element Silicium. ^[24] Die Photonenenergien für die Kupfer- (orange) und Kobaltstrahlung (grün) sind zusätzlich durch senkrechte Linien markiert.

Im dargestellten Kurvenverlauf ist ein Absorptionssprung zu erkennen, welcher auf das Erreichen der Anregungsenergie der nächsten Atomschale zurückzuführen ist. Die Photonenenergie der verwendeten Röntgenstrahlung ist ebenfalls, sowohl für die Kupfer- als auch für die Kobaltstrahlung, eingezeichnet. Unter Verwendung der berechneten Photonenenergien für die Kobalt- bzw. Kupferstrahlung, lässt sich für jedes Element der Massenschwächungskoeffizient ableiten (siehe Tabelle 1). Der Einfluss der verwendeten Röntgenstrahlung ist vor allem für das Element Eisen deutlich erkennbar. Aufgrund der niedrigeren Energie der Kobaltstrahlung, findet keine Anregung einer höheren Atomschale statt, so dass der Massenschwächungskoeffizient signifikant niedriger als bei der Kupferstrahlung ist.

Tabelle 1: Massenschwächungskoeffizienten der für die Masterthesis relevanten Elemente für die Nutzung von Kobalt- bzw. Kupferstrahlung.

	Al	C	Cr	Fe	Mg	O	Si	Ti
$\frac{\mu}{\rho}(\text{Co})$ in cm^2/g	67,60	5,87	352,52	59,60	62,21	18,49	93,96	286,94
$\frac{\mu}{\rho}(\text{Cu})$ in cm^2/g	44,24	3,75	242,62	303,82	40,18	11,99	61,96	193,71
m_{Atom} in u	26,98	12,01	52,00	55,85	24,31	16,00	28,09	47,87

Dieser Effekt ist ebenfalls in Abbildung 9 zu erkennen. Die Wellenlänge der Kobaltstrahlung (grüne Linie) befindet sich direkt vor der Absorptionskante des Eisens (gestrichelte, rote Linie), die der Kupferröhre hingegen überwindet dieses Energieniveau und regt aufgrund dessen die nächst höhere Atomschale an.

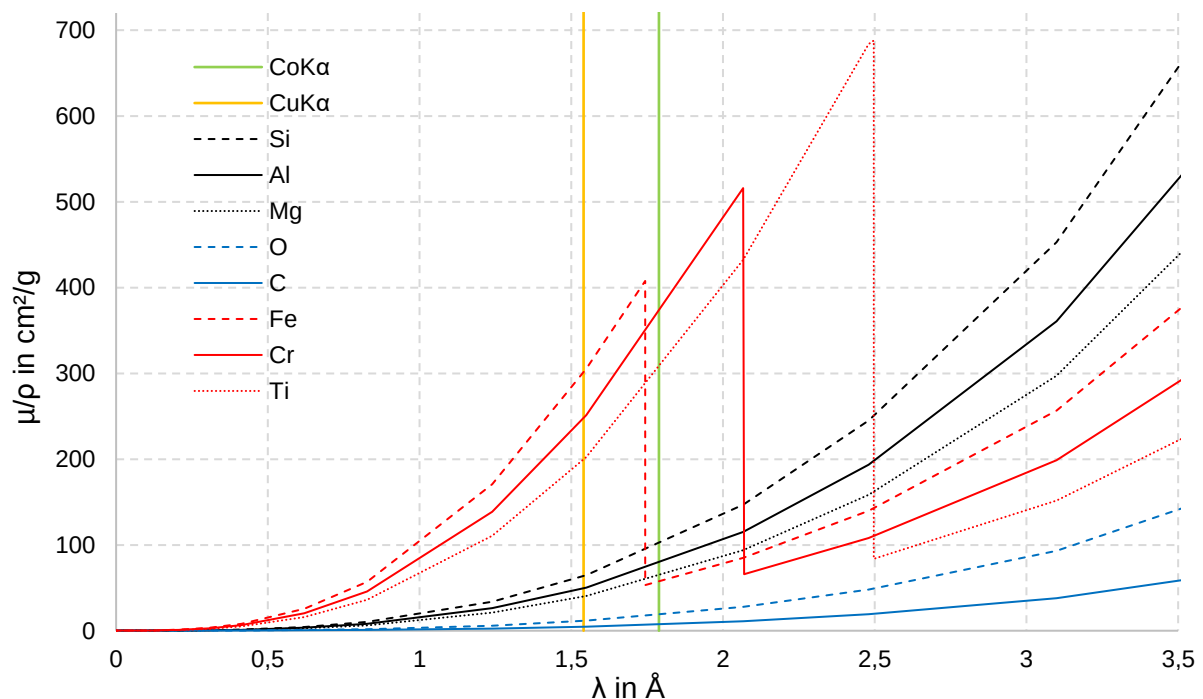


Abbildung 9: Verläufe der Massenschwächungskoeffizienten^[24] in Abhängigkeit der Wellenlänge für alle relevanten Elemente im Rahmen dieser Masterthesis. Die Wellenlängen für die Kupfer- und Kobaltstrahlung sind zusätzlich durch senkrechte Linien markiert.

Aus den Massenschwächungskoeffizienten der einzelnen Elemente kann bereits abgelesen werden, dass chrom-, titan- und eisenhaltige Verbindungen je nach Strahlung tendenziell ein stärkeres Absorptionsverhalten zeigen. Wie groß dieser Einfluss in der vorliegenden Verbindung tatsächlich ist, lässt sich nur nach Einbeziehung der Massenanteile abschätzen.

Um den Massenanteil des jeweiligen Elements in der vorliegenden Verbindung zu berechnen, wurden die ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführten Atommassen (m_{Atom}) herangezogen:^[4]

$$x_{\text{Si}} = \frac{28,09 \text{ u}}{28,09 \text{ u} + 2 \cdot 16,00 \text{ u}} = 0,467$$

$$x_{\text{O}} = \frac{2 \cdot 16,00 \text{ u}}{28,09 \text{ u} + 2 \cdot 16,00 \text{ u}} = 0,533$$

Für den Massenschwächungskoeffizienten von SiO_2 gilt somit:

$$\frac{\mu}{\rho}(\text{SiO}_2, \text{Co}) = 0,467 \cdot 93,96 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} + 0,533 \cdot 18,49 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} = \underline{\underline{53,8 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}}}$$

In Tabelle 2 sind die Massenschwächungskoeffizienten aller für die vorliegende Arbeit relevanten Verbindungen sowohl für die Kobalt- als auch für die Kupferstrahlung zusammengefasst. Neben den Realproben (Diamant, Chromit und Ferrosilicium), die als Matrix eingesetzt werden, sind auch die Standardmaterialien für die Quantifizierung mittels internem Standard (Korund und Anatas) aufgeführt.

Tabelle 2: Berechnete Massenschwächungskoeffizienten der für die Masterthesis relevanten Verbindungen.

	Quarz	Korund	Anatas	Diamant	Chromit	Ferrosil.
Kobalt	53,8 cm ² /g	44,5 cm ² /g	179,4 cm ² /g	5,9 cm ² /g	158,6 cm ² /g	74,4 cm ² /g
Kupfer	35,3 cm ² /g	29,1 cm ² /g	120,9 cm ² /g	3,8 cm ² /g	146,4 cm ² /g	199,8 cm ² /g

Es wird deutlich, dass die Wahl der verwendeten Röntgenstrahlung vor allem für das Ferrosilicium einen signifikanten Unterschied in den Massenschwächungskoeffizienten bedeuten würde. Auch für den internen Standard Anatas ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Je größer der Massenschwächungskoeffizient einer Substanz ist, desto stärker wird die Intensität der Röntgenstrahlung abgeschwächt und die resultierenden Reflexe des Diffraktogramms werden kleiner. Im Vergleich zu einer matrixfreien Analyse, müssten damit Mischproben aus Quarz und Chromit bzw. Ferrosilicium geringere integrale Intensitäten für den Quarz aufweisen. Ein umgekehrter Effekt kann bei einer Mischprobe aus Quarz und Diamant als Matrix erwartet werden. Die Röntgenstrahlung wird durch den wesentlich niedrigeren Massenschwächungskoeffizienten des Diamant verstärkt und führt damit zu einer Erhöhung der integralen Intensitäten des Quarzes. Inwieweit dieser Effekt zum Tragen kommt, wird im Kapitel 5.2 diskutiert. Der Korund und Anatas wurden als Standardmaterial für die Quantifizierung mittels internem Standard verwendet. Inwieweit die stark unterschiedlichen Massenschwächungskoeffizienten einen Einfluss auf die Quantifizierung haben, wird im Kapitel 4.3.2.3 diskutiert.

2.3 Probenpräparation

Je nach Fragestellung und Probenmenge kommen verschiedene Präparationstechniken in Frage. Unabhängig von der angewendeten Präparationstechnik, muss die Materialprobe zunächst in einem sinnvoll verwendbaren Zustand vorliegen (z.B. geeignete Korngröße).

Die zu untersuchende Materialprobe (kompakte Materialien, verschiedene Körnungen, beliebige Mischproben, abgelagerter Staub) wird zunächst visuell auf seine Eignung hin beurteilt. Aus dieser Beurteilung heraus können verschiedene Schritte notwendig werden, wie

beispielsweise ein Trocknungs- oder Glühschritt oder auch das Abtrennen von grobkörnigen Bestandteilen aus Mischproben oder abgelagerten Stäuben (z.B. Holzsplitter, Schrauben, etc.), die entweder die Bestimmung stören oder für die Analyse nicht relevant sind.

Wie im Kapitel 2.2.4 dargestellt, sollte für eine röntgendiffraktometrische Analyse eine Korngrößenverteilung von etwa 1 bis 10 μm vorliegen. Ist dies für die Probe nicht erfüllt, wird ein Zerkleinerungsschritt notwendig. Die Mahlung bedarf besonderer Optimierungsschritte, um eine ausreichende Effizienz zu erreichen (siehe Kapitel 3.2.1). Für die Überprüfung der Korngrößenverteilung vor der Analyse stehen am IFA verschiedene Verfahren zur Verfügung. In erster Linie wird auf eine mikroskopische Abschätzung zurückgegriffen. Bei Bedarf kann eine Überprüfung mittels Lasergranulometrie oder auch Rasterelektronenmikroskopie erfolgen.

Im Zusammenhang mit dieser Thesis wurden die Präparationstechniken der Dünn- und Dickschichtpräparation für die röntgendiffraktometrische Analyse angewendet.

Im Rahmen der Dünnschichtpräparation wird zwischen 1,5 bis maximal 2,0 mg des Materials in einen Porzellantiegel eingewogen und anschließend bei 600 °C für mindestens 4 Stunden geglüht. Das abgekühlte Material wird mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt und im Ultraschallbad bei 80 °C für ca. 2 Stunden behandelt. Die Suspension wird abschließend auf einen Silbermembranfilter filtriert und dieser röntgendiffraktometrisch analysiert. Aufgrund des Glühschrittes und der Behandlung mit Salzsäure, können verglühbare bzw. säurelösliche Begleitkomponenten aus dem Probenmaterial entfernt werden, welche einen relevanten Einfluss auf die Reflexe des Quarzes haben können. Dieses Präparationsverfahren wird derzeit in der Routineanalytik des IFA angewendet.^{[25][26]}

Für die Anwendung der Dickschichtpräparation mittels Backloadingtechnik, müssen mehrere Gramm des Probenmaterials vorliegen. Dieses wird in einem speziellen Präparationsaufbau eingefüllt und so angepresst, dass eine ebene Oberfläche für die röntgendiffraktometrische Messung gewährleistet ist. Eine Befüllung des Dickschichtprobenhalters über die Unterseite hat sich in der Praxis als zielführende Variante erwiesen um die Ausprägung des Textureffektes zu minimieren. Eine visuelle Überprüfung der Präparatoberfläche kann mittels Stereomikroskopie erfolgen. Im Unterschied zur Dünnschichtpräparation verbleiben alle Begleitkomponenten in der zu analysierenden Probe. Dieses Präparationsverfahren soll in der derzeit im Entwurf befindlichen Norm der genannten ISO-Arbeitsgruppe (siehe Einleitung) für die Analyse von Quarz in Materialproben etabliert werden.

2.4 Quantifizierungsverfahren

In der chemischen Analytik wird im Bereich der Quantifizierung zwischen den Absolut- und Relativmethoden unterschieden. Bei den absoluten Methoden besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem ermittelten Signal und dem Gehalt des Analyten. Im Gegensatz dazu ist

bei den Relativmethoden immer der Bezug zu einem Standardmaterial notwendig, um das erhaltene Signal mit einer Analytmenge in Relation setzen zu können.^[17] Aus der integralen Intensität einer röntgendiffraktometrischen Messung kann über eine Anwendung stöchiometrischer Faktoren keine Aussage zur Analytmenge abgeleitet werden. Für die Röntgendiffraktometrie kommen damit nur Relativmethoden in Frage.

Die Gehaltsbestimmung von Quarz in luftgetragenen Stäuben und Materialproben ist bereits seit Jahren ein etabliertes Verfahren am IFA^{[25][26]}. Die Quantifizierung erfolgt in der Routine mittels externer Kalibrierung für Dünnschichtpräparate.

Wie im Kapitel 2.2.4 dargestellt, unterliegt eine röntgendiffraktometrische Messung diversen Einflussgrößen. In diesem Zusammenhang wurde bereits im Jahr 2018 eine Masterarbeit am IFA erstellt, welche die Einbeziehung der spezifischen Massenschwächung der Begleitstäube in die externe Kalibrierung zum Thema hatte. Umgesetzt wurde dies zum einen durch die Verwendung probenspezifischer Korrekturfaktoren und zum anderen durch die Berücksichtigung der integralen Intensität der Silberreflexe vor und nach der Belegung und der damit zusammenhängenden Intensitätsveränderung.^[15]

Eine weitere Möglichkeit die verschiedenen Einflussgrößen greif- und quantifizierbar zu machen, ist die Anwendung alternativer Quantifizierungsverfahren. Neben der externen Kalibrierung in den folgenden Kapiteln die beiden gängigsten Quantifizierungsmethoden umrissen. Jedes Quantifizierungsverfahren wurde über die Ermittlung der Wiederfindung (siehe Kapitel 2.4.5) überprüft und anschließend mit Realproben als Matrix getestet.

2.4.1 Externe Kalibrierung

Für die Quantifizierung mittels externer Kalibrierung wird eine bekannte Menge an Standardmaterial analysiert und daraus die Abhängigkeit des Signals von der Analytmenge abgeleitet. Bei dem verwendeten Standardmaterial handelt es sich um die gleiche Substanz, welche anschließend quantifiziert werden soll, in diesem Fall also Quarz. Die Masse des Standardmaterials und das erhaltene Signal werden in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen und daraus eine Funktionsgleichung ermittelt. Die einfachste Form der externen Kalibrierung stellt die Einpunktkalibrierung dar. Hierbei wird lediglich ein Kalibrierpunkt analysiert und eine Gerade durch den Nullpunkt und das ermittelte Signal gelegt. Unter der Annahme, dass ein linearer Zusammenhang besteht, ist eine Quantifizierung nur zwischen dem Nullpunkt und dem analysierten Kalibrierpunkt möglich. Um eine präzisere Quantifizierung anhand der externen Kalibrierung zu erreichen, ist am IFA die Durchführung einer Kalibrierung mit mindestens 6 Kalibrierpunkten notwendig. Die erhaltene Kalibrierkurve erfüllt im einfachsten Fall die Kriterien einer linearen Funktion. Durch Umstellen dieser Funktion kann die Analytmenge durch Einsetzen des ermittelten Signals berechnet werden.^{[16][17][25][26]}

$$I_{A,i} = a_{A,i} \cdot m_A + b_{A,i} \quad (6)$$

$$m_A = \frac{I_{A,i} - b_{A,i}}{a_{A,i}} \quad (7)$$

- $I_{A,i}$ = Integrale Intensität des Analyten A für den Reflex i in cts·°2θ
 $a_{A,i}$ = Anstieg der Geradengleichung bei Verwendung des Reflex i des Analyten A
 m_A = Masse des Analyten A in mg
 $b_{A,i}$ = Schnittpunkt der Y- Achse bei Verwendung des Reflex i des Analyten A

Für die praktische Anwendung der Quarzbestimmung in der Routineanalytik, hat sich eine erweiterte Kalibrierung bewährt, da der Anwendungsbereich des Verfahrens zwei Zehnerpotenzen umfasst. Es werden Kalibrierbereiche mit Kalibrierpunkten von 10 bis 200 µg und 200 bis 2000 µg Quarz genutzt.

Zusätzlich ist zu beachten, dass ein Korrekturfaktor bezüglich der Röhrenintensität notwendig werden kann. Die integralen Intensitäten sinken kontinuierlich mit zunehmender Betriebsdauer der Röntgenröhre. Da es nicht praktikabel ist die gesamte Kalibrierung mit jeder neuen Messaufgabe erneut durchzuführen, muss die Röhrenänderung über einen Faktor einbezogen werden. Aus einer immer wiederkehrende Messung desselben Präparates kann dieser Faktor abgeleitet werden. Am IFA erfolgt dies durch die Messung eines Siliciumplättchens und mit Quarz belegten Silbermembranfiltern. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden lediglich die Messungen des Siliciumplättchens zur Korrekturfaktorermittlung herangezogen, welcher wie folgt in die Berechnung eingeht:

$$m_A = \frac{I_{A,i} \cdot F_M - b_{A,i}}{a_{A,i}} \quad (8)$$

- F_M = Monitorfaktor für die Intensitätskorrektur

Um den prozentualen Massenanteil des Analyten zu erhalten gilt folgende Berechnung:

$$X_A = \frac{m_A \cdot 100}{m_{Probe}} \quad (9)$$

- X_A = prozentualer Massenanteil in %
 m_{Probe} = Einwaage der Probe in mg

Die Anwendung der externen Kalibrierung ist im Falle der Röntgendiffraktion nur für das Dünnschichtverfahren umsetzbar. Eine Erstellung für die Dickschichtpräparation würde eine Verdünnung mit einem Trägermaterial erfordern, welches keinen Einfluss auf die Reflexe des Quarzes ausübt. Der Übergang in die Quantifizierung mittels internem Standard ist an dieser

Stelle also fließend. Bei einer Quantifizierung mittels externer Kalibrierung können die im Kapitel 2.2.4 aufgeführten Einflussgrößen auf eine röntgendiffraktometrische Messung nur bedingt kompensiert werden. Vor allem der Einfluss der Begleitkomponenten kann hier nur näherungsweise berücksichtigt werden, da sich die Quantifizierung immer auf die Kalibrierung und damit die Messung einer Reinsubstanz bezieht ^[15]. Es wird jedoch plausibel, dass die Matrixeffekte bei der Dünnschichtpräparation weniger zum Tragen kommen, da nur wenig Material mit der Röntgenstrahlung wechselwirken kann und damit die Abschwächung relativ gering bleibt. Bestehende Matrixeffekte können durch die Anwendung alternativer Quantifizierungsverfahren wie die des internen Standards und der Standardaddition erkannt werden.

2.4.2 Interner Standard

Eine Quantifizierung mittels internem Standard erfordert die Zugabe eines Standardmaterials zur Probe, welches nicht dem zu quantifizierenden Analyten entspricht. Grundlage für die Quantifizierung sind Analysen bekannter Mischungen aus Analyt und internem Standard. Sowohl der Analyt, als auch der interne Standard werden durch die Matrixeffekte in gleichem Maße beeinflusst, so dass dieser in der Quantifizierung automatisch berücksichtigt wird. Die quantitative Auswertung kann anhand verschiedener Ansätze erfolgen (RIR- und Kalibrierkurvenansatz).^{[17][18]} Die in diesem Abschnitt dargestellten Berechnungsansätze basieren auf dem in der Einleitung genannten Normungspapier der ISO (TC 146/SC 2/Working Group 7 „silica“).

Für die Anwendung des Referenzintensitätsverhältnisansatzes (Reference Intensity Ratio-RIR) müssen für die Ermittlung des Verhältnissfaktors einer Reflexkombination die Massenanteile und ausgewerteten Signale, hier die integralen Intensitäten, des Analyten und des internen Standards herangezogen werden. Der Verhältnissfaktor wird wie folgt berechnet:

$$IR_{A,i} = \frac{I_{A,i}}{I_{IS,j}} \cdot \frac{x_{IS}}{x_A} \quad (10)$$

$IR_{A,i}$	=	Verhältnissfaktor zwischen dem Reflex i des Analyten A und dem Reflex j des internen Standards IS unter Berücksichtigung der Massenanteile x_A bzw. x_{IS}
$I_{IS,j}$	=	Integrale Intensität des internen Standards IS für den Reflex j in cts·°2 θ
x_{IS}	=	Massenanteil des internen Standards IS in der Mischung
x_A	=	Massenanteil des Analyten A in der Mischung

Es bietet sich an diese Verhältnissfaktoren für verschiedene Präparat-Zusammensetzungen zu ermitteln, um bei Bedarf die Massenanteile variieren zu können. Aus der Mittelwertbildung

mehrerer Verhältnissfaktoren resultiert der Wert $RIR_{A,i}$, welcher für die Quantifizierung in realen Proben wie folgt herangezogen werden muss:

$$x_A = \frac{x_{IS}}{1 - x_{IS}} \cdot \frac{I_{A,i}}{I_{IS,j}} \cdot \frac{1}{RIR_{A,i}} \quad (11)$$

$RIR_{A,i}$ = Mittelwert der berechneten Verhältnissfaktoren $IR_{A,i}$

Für die Anwendung des Kalibrierkurvenansatzes müssen verschiedene Mischungen aus dem Analyten und internen Standard analysiert werden. Auch hier müssen zunächst die Massenanteile und integralen Intensitäten ermittelt werden. Um die erhaltenen Daten auftragen zu können, müssen zunächst die Massenanteils- und Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Mischungen berechnet werden:

$$IR_{A,IS} = \frac{I_{A,i}}{I_{IS,j}} \quad (12)$$

$$xR_{A,IS} = \frac{x_A}{x_{IS}} \quad (13)$$

$IR_{A,IS}$ = Intensitätsverhältnis zwischen Analyt A und internem Standard IS

$xR_{A,IS}$ = Massenanteilsverhältnis zwischen Analyt A und internem Standard IS

Die erhaltenen Verhältnisse werden anschließend gegeneinander in einem Diagramm aufgetragen. Aus der Auftragung lässt sich eine Geradengleichung folgender Form ableiten:

$$IR_{A,IS} = a_{A,i;IS,j} \cdot xR_{A,IS} \quad (14)$$

$a_{A,i;IS,j}$ = Anstieg der Geradengleichung bei der Verwendung der Reflexe i bzw. j des Analyten A bzw. internen Standards IS

Durch Umstellen der Geradengleichung (Formel 14) und Einbeziehung der Formel 13, ergibt sich somit für den Massenanteil des Analyten:

$$x_A = \frac{IR_{A,IS} \cdot x_{IS}}{a_{A,i;IS,j}} \quad (15)$$

Um den prozentualen Massenanteil (X_A) zu erhalten, muss der errechnete Massenanteil (x_A) mit dem Faktor 100 multipliziert werden.

2.4.3 Standardaddition

Bei der Anwendung der Standardaddition wird zur ursprünglichen Probe (P_0) eine definierte Menge Standardmaterial zugegeben. Es findet also eine Aufstockung der Probe statt, oftmals auch als spiken bezeichnet. Das Standardmaterial entspricht in diesem Fall dem zu analysierenden Analyten. Es erfolgen mindestens zwei Aufstockungen (P_1 und P_2), so dass mindestens drei Proben mit unterschiedlichen Analytmengen analysiert werden. Die Zugabe des Standardmaterials führt zu einer Verstärkung des Analytsignals. Die Auswertung erfolgt durch die Auftragung der erhaltenen Signale (hier die integrale Intensität) in Abhängigkeit des zugegebenen Massenanteils. Der zugegebene Massenanteil wird wie folgt berechnet:^{[17][18]}

$$x_A = \frac{m_{A,add.}}{(m_{Probe} + m_{A,add.})} \quad (16)$$

$m_{A,add.}$ = zugegebene Masse an Analyt in mg

Aus der Auftragung lässt sich eine Geradengleichung folgender Form ableiten:

$$I_{A,i} = a_{A,i} \cdot x_A + b_{A,i} \quad (17)$$

Um den Massenanteil des Analyten zu berechnen, muss die Geradengleichung (Formel 17) nach x_A umgestellt und der Schnittpunkt mit der X- Achse ermittelt werden ($I_{A,i} = 0$):

$$|x_A| = \frac{b_{A,i}}{a_{A,i}} \quad (18)$$

$|x_A|$ = Betrag des Massenanteils des Analyten A

Um den prozentualen Massenanteil (X_A) zu erhalten, muss der errechnete Massenanteil (x_A) mit dem Faktor 100 multipliziert werden.

2.4.4 Rietveldmethode

Ein weiteres Verfahren zur Quantifizierung stellt die Rietveldmethode dar. Alle Messpunkte des Diffraktogrammes werden hierbei durch analytische Funktionen beschrieben, welche während des Verfeinerungsprozesses zeitgleich unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate angepasst werden. Es handelt sich also um ein Profilanpassungsverfahren bei dem mehrere Funktionsparameter simultan verändert werden, mit dem Ziel die Strukturdaten zu optimieren und parallel die Intensitätszuteilung bei sich überlappenden Reflexen zu verbessern. Aus den erfolgten Intensitätszuteilungen wird dann die Gehaltsberechnung für alle Bestandteile des zu untersuchenden Materials durchgeführt. Dieses Anpassungsverfahren ist in

der Praxis jedoch nicht immer anwendbar, da bei Mischungen mit mehr als fünf Komponenten eine eindeutige Intensitätszuteilung an ihre Grenzen stößt. Da am IFA selten eine eindeutige Material- oder Staubzusammensetzung bekannt ist (= Blackbox-System), wird die Rietveld-methode im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter betrachtet.^[13]

2.4.5 Analytische Kenngrößen

Um die Qualität der Quantifizierung beurteilen zu können, werden in der analytischen Chemie verschiedene analytische Kenngrößen herangezogen, welche in diesem Kapitel kurz umrissen werden sollen.

Die *Selektivität* ist ein Maß dafür, dass die Erfassung mehrerer Analyten nebeneinander ohne eine gegenseitige Beeinflussung möglich ist. Dieses Kriterium ist erfüllt, wenn die Signale der Analyten um mindestens eine Halbwertsbreite auseinanderliegen. Für die Röntgendiffraktion ist dies erfüllt, wenn für jeden Analyten mindestens ein Reflex ungestört vorliegt.^{[17][19][28]}

Ein Großteil der Quantifizierungsmethoden beruht auf einer Auftragung eines Signals in Abhängigkeit einer variabel gewählten und bekannten Größe (z.B. Masse des Analyten, Massenanteil des Analyten). Aus dieser Auftragung kann eine Funktion zur Berechnung des Analytgehaltes abgeleitet werden. Im einfachsten Fall entspricht die Kalibrierfunktion einer Geradengleichung (siehe Formel 6). Der Anstieg der Geradengleichung ist ein Maß für die *Empfindlichkeit* des Verfahrens. Die Streuung der Messwerte um die Regressionsgerade kann über die *Reststandardabweichung* ermittelt werden:^{[17][19][28]}

$$s_I = \sqrt{\frac{\sum (I_{A,i} - \hat{I}_{A,i})^2}{N - 2}} \quad (19)$$

mit $\hat{I}_{A,i} = a_{A,i} \cdot x_A + b_{A,i}$ (20)

- | | | |
|-----------------|---|--|
| s_I | = | Reststandardabweichung der integralen Intensitäten |
| N | = | Anzahl der Messwerte |
| $\hat{I}_{A,i}$ | = | aus der Kalibrierfunktion ermittelter Messwert bei bekanntem x_A |

Eine Quantifizierung welche auf einer Regressionsanalyse beruht, darf nur zwischen dem kleinsten und größten Wert x_A durchgeführt werden. Wenn möglich, sollte immer mit einer Funktion 1. Grades, also einer linearen Funktion quantifiziert werden. Inwieweit die Anforderungen für eine Funktion 1. Grades erfüllt sind, lässt sich im einfachsten Fall durch eine visuelle Beurteilung der Messdaten im Bezug zur erhaltenen Regressionsgerade abschätzen. Besteht ein begründeter Verdacht, dass die Linearität nicht erfüllt ist, kann dies auch mit einem

statistischen Test überprüft werden (z.B. Test nach Mandel). Bei einer ausreichend großen Datengrundlage (mindestens $n = 30$) sollten umfangreiche statistische Überprüfungen durchgeführt werden. Im Zusammenhang mit dieser Thesis ist dies nicht umsetzbar, da der Umfang der Daten hierfür nicht gegeben ist.^{[17][19][28]}

Bei sehr geringen Analytmengen müssen die *Nachweis- und Bestimmungsgrenze* ermittelt werden, um die Qualität des Ergebnisses beurteilen zu können. Bei der Nachweisgrenze (x_{NG}) handelt es sich um den kleinsten noch detektierbaren Wert des Analyten. In der Theorie kann im Bereich der Nachweisgrenze lediglich eine qualitative Aussage getroffen werden. In Ausnahmefällen wird dennoch eine Quantifizierung durchgeführt, wie beispielsweise bei der Bestimmung von Quarz in luftgetragenen Arbeitsplatzstäuben¹. Der aktuell in Deutschland geltende Beurteilungsmaßstab von $0,050 \text{ mg/m}^3$ ist so niedrig angesetzt, dass eine Bestimmung nur im Bereich der Nachweisgrenze möglich ist.

Die Nachweisgrenze kann durch verschiedene Verfahren ermittelt werden. Eine Ableitung der Nachweisgrenze aus der Kalibrierfunktion kann nur dann erfolgen, wenn die Kalibrierpunkte den Bereich der Nachweisgrenze umfassen. Eine weitere Möglichkeit ist die sogenannte Leerwertmethode, welche lediglich eine Schätzung der Nachweisgrenze darstellt. Hierfür wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N) verschiedener Analytmengen ermittelt. Ist ein S/N von 3 erreicht, entspricht die zugehörige Analytmenge der Nachweisgrenze. Auch aus der Streuung von Blindwertmessungen kann die Nachweisgrenze abgeleitet werden. Der Betrag der Nachweisgrenze ist dann das Dreifache des Untergrundrauschens.^{[17][19][28]}

$$x_{NG} = \frac{S}{N} = 3 \quad (21)$$

x_{NG} = Nachweisgrenze
 S = Signalthöhe
 N = Höhe des Untergrundrauschens

Die Bestimmungsgrenze stellt den kleinsten noch quantifizierbaren Betrag des Analyten dar. Analog zur Ermittlung der Nachweisgrenze, können verschiedene Ansätze für die Ableitung angewendet werden. Als praktikabel hat sich auch hier eine Schätzung bezogen auf der Nachweisgrenze erwiesen.^{[17][19][28]}

$$x_{BG} = 3 \cdot x_{NG} \quad (22)$$

x_{BG} = Bestimmungsgrenze

¹ Grundlage für diese abweichende Vorgehensweise ist die ISO-Richtlinie 15767^[27]. Diese erlaubt bei der Wägung von Stäuben eine Quantifizierung der Staubkonzentration auch zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze. Der Grund dafür ist, dass die Nachweisgrenze der etablierten Verfahren keinen ausreichenden Abstand zum Grenzwert hat. Da dies auch für Quarz zutrifft, wird die ISO 15767 analog angewendet.

Die *Präzision* ergibt sich aus der Streuung der Messwerte um einen Mittelwert $\bar{x}$ und kann durch Wiederholmessungen ermittelt werden. Sie gibt an wie gut die resultierenden Messwerte zueinander passen und wird über die Standardabweichung s abgebildet:^{[17][19][28]}

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_{Ew} - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (23)$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_A}{N} \quad (24)$$

s = Standardabweichung

x_{Ew} = Einzelwert

$\bar{x}$ = Mittelwert

Über die Präzision allein kann keine Aussage zur *Richtigkeit* des Analysenverfahrens getroffen werden. Die Differenz aus dem Mittelwert der Wiederholmessungen und dem wahren Wert entspricht einem Maß für die Richtigkeit und sollte so gering wie möglich sein.^{[17][19][28]}

$$R = |\bar{x} - x_{wahr}| \quad (25)$$

x_{wahr} = wahrer Wert des Analyten

R = Richtigkeit

Während der Aufarbeitung einer Probe kann es zu unerwarteten Verlusten des Analyten kommen, welche anhand der *Wiederfindungsrate* abgeschätzt werden. Hierfür werden mehrere Präparate mit bekannter Zusammensetzung analysiert. Der Mittelwert der berechneten Analytmenge wird mit dem tatsächlichen Analytgehalt wie folgt in Relation gesetzt:^{[17][19][28]}

$$WFR = \frac{\bar{x}}{x_A} \cdot 100 \quad (26)$$

WFR = Wiederfindungsrate in %

Je nach herangezogener Quelle gelten verschiedene Vorgaben zur Wiederfindungsrate. In einer Veröffentlichung aus 1998 wurde ein Bereich für die Wiederfindung von 70 % bis 120 % festgelegt ^[20].

Die Anwendung im Bereich des Arbeitsschutzes erfordert jedoch eine enger gesteckte Vorgabe. In Anlehnung an die ISO 21832 wird eine WFR von 90 % bis 110 % angestrebt ^[29]. Zu beachten ist hier, dass sich die genannte ISO auf Metalle und Metalloide in luftgetragenen Partikeln bezieht. Für die Anwendung im Bereich der Quarzanalytik sind hier größere Abweichungen zu erwarten.

3 Experimentelle Umsetzung

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien und die durchgeführten praktischen Arbeiten kurz umrissen. Eine Zusammenstellung der verwendeten Geräte ist dem Anhang b zu entnehmen.

3.1 Verwendete Materialien

In Tabelle 20 im Anhang c sind alle für die vorliegende Arbeit relevanten Materialien zusammengestellt.

Als *Quarzstandard* für die Kalibrierung wird am IFA ein Material verwendet, welches üblicherweise auch an Arbeitsplätzen vorkommt. Das Material SF600 stammt von der Quarzwerke GmbH in Frechen. Es handelt sich dabei um ein SIKRON®-Feinstmehl welches durch einen Mahlschritt und einer anschließenden Windsichtung in einer Körnung von maximal 10 µm vorliegt. Laut Hersteller besteht das Material zu 97,5 % aus Quarz.^[21]

Auch das verwendete *Korundmaterial* (Al_2O_3) stammt von der Quarzwerke GmbH und wird unter dem Handelsnamen SEPASIL® 1284 verkauft. Laut Produktdatenblatt verfügt es über eine maximale Korngröße von knapp 6 µm und besteht zu 99,5 % aus Al_2O_3 .^[22]

Dieses Material wird im Rahmen dieser Masterthesis als interner Standard verwendet.

Neben Korund wurde auch *Anatas* (TiO_2) als interner Standard herangezogen. Es handelt sich hierbei um das von der Firma BASSERMANN minerals GmbH & Co. KG hergestellte Co-tiox KA-100. Laut Sicherheitsdatenblatt besteht das Material zu 80 - 100 % aus TiO_2 . Angaben zur Korngröße sind aus den vorliegenden Unterlagen nicht zu entnehmen.^[23]

Um die Anwendbarkeit der verschiedenen Quantifizierungsmethoden auch unter einem Matrixeinfluss zu bewerten, wurden diese an verschiedenen Materialproben getestet. Als Auswahlkriterium wurden zunächst die vorliegenden Reflexlagen herangezogen. Mindestens einer der Quarzreflexe sollte auch in Kombination mit der *Realprobe* in ungestörter Form vorliegen. Für die Auswahl wurden auch die Massenschwächungskoeffizienten der vorliegenden Verbindung berücksichtigt um diesen Einfluss auf die Quantifizierung beurteilen zu können. Als Realproben wurden die Materialien Chromit, Ferrosilicium und Diamant ausgewählt. Sowohl der Chromit, als auch das Ferrosilicium stammen aus dem Materialarchiv des Bereichs 2.3. Beide Materialien liegen in einer solch groben Körnung vor, dass eine Vorzerkleinerung zwingend erforderlich ist. Das verwendete Diamantpulver besteht aus monokristallinen Industriediamanten, welches bereits mit einem durchschnittlichen Korndurchmesser von 3 µm käuflich erworben werden kann.

3.2 Probenpräparation

3.2.1 Vorbehandlung der Materialproben

Ein Teil der in Kapitel 3.1 genannten Materialien musste einem Zerkleinerungsschritt unterzogen werden. Für die Mahlung wurde die Schwingmühle MM 500 vario der Firma Retsch verwendet. Der Quarz wurde lediglich mittels Trockenvermahlung zerkleinert. Die Materialien Chromit und Ferrosilicum wurden zusätzlich einer Nassvermahlung mit Ethanol unterworfen.

Die Korngrößenverteilung aller Materialien wurde sowohl phasenkontrastmikroskopisch, als auch mittels Lasergranulometrie und Rasterelektronenmikroskopie überprüft. Mindestens 90 % der Partikel sollten einen maximalen Korndurchmesser von 10 µm besitzen.

Für eine erste grobe Abschätzung wurde eine phasenkontrastmikroskopische Beurteilung der Materialien durchgeführt. Hierfür wurde ein Teil des Materials auf einen Objektträger überführt und vor dem Abdecken mit einem Deckglas mit der Einbettungsflüssigkeit Triacetin (Brechungsindex $n = 1,43$) vermischt. Mittels Phasenkontrastmikroskopie wurde die Korngrößenverteilung des Präparates an einer ausreichenden Zahl an Sichtfeldern überprüft. Im Anhang e sind beispielhafte Abbildungen (Abbildung 30 bis Abbildung 35) für alle verwendeten Materialien aufgeführt. Neben der Korngrößenverteilung konnte zusätzlich die Reinheit des Materials abgeschätzt werden. In der Phasenkontrastmikroskopie wird das Lichtbrechungsverhalten der Partikel in Kombination mit der Einbettungsflüssigkeit ausgenutzt. Die Lichtbrechungseigenschaften sind substanzabhängig und eine Gehaltsabschätzung damit möglich. Auch der Effekt der Doppelbrechung wird dabei unterstützend genutzt. Zu beachten ist hier, dass Materialien mit ähnlichen Lichtbrechungseigenschaften nur schwer voneinander zu unterscheiden sind und dass in solchen Fällen die Gehaltsabschätzung nur eingeschränkt erfolgen kann.

Für die Bestimmung der Korngrößenverteilung mittels Lasergranulometrie, wurde eine ausreichende Menge des Probenmaterials mit vollentsalztem Wasser im Ultraschallbad in Suspension gebracht. Ein Teil der Suspension wurde anschließend am Lasergranulometer LA 950 der Firma Horiba analysiert. Je nach Verhalten des Materials wurden die Parametereinstellungen variiert (z.B. Rührgeschwindigkeit, Ultraschallintensität) um eine stabile Verteilung im System zu gewährleisten.

Für eine Beurteilung der Partikelgröße und -morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), wurde eine geringe Menge der Probe auf einen Kohlenstoff-Tab (C-Leit-Tab) überführt. Die Analyse erfolgte analog zu der von Referenzmaterialien in der Routineanalytik ^[30]. Lediglich für das Diamantpulver musste zusätzlich eine Beschichtung mit Platin erfolgen, um die entstehenden Aufladungseffekte zu minimieren. Die resultierenden Aufnahmen sind im An-

hang f zu finden (Abbildung 36 bis Abbildung 41). Zusätzlich wurde die Elementzusammensetzung der Materialien mithilfe einer energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) ermittelt, um die ausgewiesene Art des Materials zu bestätigen (siehe Tabelle 30 im Anhang f).

Es wurde ebenfalls eine qualitative Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Die Proben wurden hierfür in einen Low-Background-Träger eingepresst und röntgendiffraktometrisch analysiert. Die erhaltenen Diffraktogramme sind dem Anhang g zu entnehmen (Abbildung 42 bis Abbildung 47). Anschließend erfolgte eine qualitative Auswertung unter Verwendung der hinterlegten Spektrendatenbanken (z.B. Powder Diffraction File der ICDD).

3.2.2 Dünnschichtpräparation

Die Herstellung der Dünnschichtpräparate erfolgte in Anlehnung an die im Kapitel 2.3 dargestellte Vorgehensweise. Im Rahmen der Quarzkalibrierung werden Belegungen von wenigen µg benötigt welche über die zur Verfügung stehenden Analysenwaagen nicht mehr eingewogen werden können (Mindesteinwaage sind 1,0 mg). Alternativ ist ein Umweg über die Herstellung einer Suspensionslösung und das anschließende Pipettieren der benötigten Menge bereits standardmäßig am IFA etabliert und wurde für die Herstellung der Dünnschichtpräparate adaptiert. Eine gut wägbare Menge an Material (mindestens 10 mg) wurde hierfür eingewogen und quantitativ mit vollentsalztem Wasser in einen 100 ml Messkolben überführt. Durch eine Behandlung im Ultraschallbad und zerstoßen mit einem Glasstab, wurden Agglomerate zerlegt. Erst nach erfolgreicher Dispergierung, wurde mit vollentsalztem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Durch Umschwenken wurde eine homogene Suspension erzeugt, welche anschließend in eine 100 ml Laborgewindeflasche überführt und mit einem Magnetrührer versehen wurde. Die Einwaagen für die hergestellten Suspensionen sind dem Anhang d aus Tabelle 22 zu entnehmen.

Für die Entnahme bestimmter Aliquote wurde zunächst durch Umschwenken und Schütteln das sedimentierte Material dispergiert. Minimale Anhaftungen am Boden wurden durch eine kurzzeitige Behandlung im Ultraschallbad beseitigt. Um eine homogene Partikelverteilung in der Suspension während des Pipettierens zu erhalten, wurde diese mit Hilfe des Magnetrührers auf einer Rührplatte kontinuierlich in Bewegung gehalten. Bei den durchgeführten Arbeiten war je nach Suspension eine Rührereinstellung zwischen 600 bis 750 Umdrehungen pro Minuten notwendig. Nachdem die gewünschten Materialmengen in die entsprechenden Tiegel pipettiert wurden, wurden diese mit etwa 20 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt und bei 80 °C für circa 2 h im Ultraschallbad behandelt. Anschließend erfolgte die Filtration über einen Silbermembranfilter. Um einen Fehlereinfluss durch die Verwendung mehrerer Filtrationsaufsätze auszuschließen, wurden alle Präparate mit demselben Aufsatz filtriert.

Um präparationsbedingte Einflüsse erkennen zu können, wurden immer mindesten zwei Präparate mit derselben Zusammensetzung und Belegung hergestellt. Um diese präparativen Einflüsse besser abschätzen zu können, wurde die Streuung bei einem Probensatz zusätzlich anhand von fünf gleichwertigen Präparaten bestimmt (siehe Kapitel 4.2.1).

3.2.3 Dickschichtpräparation

Zur Herstellung der Dickschichtpräparate wurden ein Präparationssatz und 15 passende Probenhalter der Firma PANalytical verwendet. In den Präparationshaltern können Dickschichtpräparate mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Tiefe von 2,4 mm hergestellt werden. Um eine gleichmäßige Befüllung und Anpressung des Materials im Pulverprobenhalter zu erhalten, wurde das Material mehrmals manuell verdichtet. Um sicherzustellen, dass die Präparatoberfläche keine Unebenheiten aufweist und eine gute Pressung über die gesamte Aussparung gewährleistet ist, wurden die Präparate unter dem Stereomikroskop begutachtet. Bei streifendem Licht können Stufen und Höhenunterschiede, die bei der Analyse zu einem Displacement führen, erkannt werden (siehe Abbildung 29 im Anhang d).

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten war es notwendig Mischungen aus verschiedenen Materialien herzustellen. Um eine vollständige Durchmischung der Materialien zu gewährleisten, wurden die Mischungen unter Verwendung der Schwingmühle MM 500 vario homogenisiert.

Analog zur Dünnschichtpräparation, wurden auch hier immer mindesten 2 Präparate mit derselben Zusammensetzung hergestellt um präparativen Einflüsse zu erkennen. Mittels einer Analyse fünf gleichwertiger Präparate wurde auch hier die Streuung durch die Anwendung der Dickschichtpräparation bestimmt (siehe Kapitel 4.2.1).

3.3 Parameter der röntgendiffraktometrischen Analyse

Primärseitig verfügt das verwendete Röntgendiffraktometer über einen Kristallmonochromator (Bragg-Brentano-HD) und eine feste Divergenzblende. Die Breite des Primärstrahls ist aufgrund der Divergenzblende immer gleich, die Länge der bestrahlten Fläche dagegen ist abhängig vom Einfallswinkel. Je kleiner der Einfallswinkel ist, desto länger ist die bestrahlte Fläche. Dies macht sich vor allem durch eine Untergrundanhebung bemerkbar.^[13]

Um eine bessere Zählstatistik zu erreichen, wird die Probe während der Messung rotiert. Damit wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass alle zur Verfügung stehenden Netzebenenscharen in gleicher Weise für die Messung erfasst werden können.^[13]

Sekundärseitig verfügt das Empyrean über einen PIXcel-1D-Detektor.

Die Analyse des Siliciumplättchens als Monitor für die Berücksichtigung der Röhrenalterung wurde mit folgenden Messparametern durchgeführt:

Winkelbereich:	28,0 - 120,0 °·2 θ
berechnete Schrittweite ² :	0,0131303 °·2 θ
Messdauer pro Schritt:	10,2 s
Messdauer:	5 min 18 s
Scanzahl:	1
Generatoreinstellung:	40 kV, 40 mA
Probendrehung:	1/s

Die Analyse aller Dünnschicht- und Dickschichtpräparate erfolgte immer mit denselben Parametern. Dabei handelt es sich um das in der Routine für Arbeitsplatzproben verwendete Vorgehen „Repeated Scan“:

Winkelbereich:	4,0 - 90,0 °·2 θ
berechnete Schrittweite:	0,0131303 °·2 θ
Messdauer pro Schritt:	10,2 s
Messdauer:	1 h
Scanzahl:	12
Generatoreinstellung:	40 kV, 40 mA
Probendrehung:	1/s

Um die Variabilität einer Analyse beurteilen zu können, wurden ein Teil der Präparate einer Dreifachmessung unterworfen und die Messungen miteinander verglichen. Die resultierenden Ergebnisse sind im Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 dargestellt.

3.4 Quantifizierung

In diesem Kapitel sind die praktischen Arbeiten im Rahmen der Quantifizierung zusammengefasst. Die softwarebasierte Ermittlung der integralen Intensität ist im Kapitel 4.2.3 dargestellt.

3.4.1 Externe Kalibrierung

Die externe Kalibrierung wurde nur für die Dünnschichtpräparation durchgeführt. Zunächst musste eine Kalibrierung mit reinem Quarz erstellt werden. Die Wahl der Kalibrierpunkte orientierte sich an einer maximalen Belegung zwischen 1,5 und 2 mg und ein Quarzgehalt von 5 bis maximal 20 %. Um die gewünschte Belegung zu erhalten, mussten die entsprechenden

² Bei der Ableitung der integralen Intensität gibt das Analysensystem zwei Nachkommastellen aus, welche in dieser Arbeit grundsätzlich ausgewiesen werden.

Volumina der Quarzsuspension mit einer Kolbenhubpipette in die jeweiligen Tiegel pipettiert. Die Volumina berechnen sich wie folgt und gilt für alle verwendeten Suspensionen analog:

$$V_{Susp.,Q} = \frac{m_{Q,Filter} \cdot V_{Susp.}}{m_Q \cdot 0,96} \cdot 1000 \quad (27)$$

$V_{Susp.,Q}$	=	zu pipettierendes Volumen der Quarzsuspension in μl
$m_{Q,Filter}$	=	gewünschte Masse Quarz auf dem Filter in mg
$V_{Susp.}$	=	Volumen der Ausgangssuspension in ml
m_{Quarz}	=	eingewogene Masse Quarz für die Suspension in mg
0,96	=	Massenanteil Quarz im Standard (96 %)
1000	=	Umrechnungsfaktor von ml in μl

Aus den erhaltenen integralen Intensitäten der verschiedenen Kalibrierpunkte wurde anschließend die Kalibrierfunktion für die jeweilige Reflexlage abgeleitet. Die Anwendbarkeit der externen Kalibrierung, wurde anhand der Wiederfindung überprüft und die Quantifizierung an Realproben getestet. Die umgesetzten Kalibrierpunkte und Belegungen im Rahmen der Wiederfindung und der Anwendung für die Realproben als Matrix, sind der Tabelle 23 im Anhang d zu entnehmen. Die Auswertung der Daten ist im Kapitel 4.3.1 dargestellt.

3.4.2 Interner Standard

Die Anwendbarkeit dieser Quantifizierungsmethode wurde sowohl für die Dünnschicht- als auch Dickschichtpräparation untersucht. Dabei wurden mit Korund und Anatas zwei interne Standards mit stark unterschiedlichen Massenschwächungskoeffizienten herangezogen.

3.4.2.1 Dünnschichtpräparation

Analog zur externen Kalibrierung, wurden die gewünschten Mengen an Quarz, interner Standard oder Realprobe aus der entsprechenden Suspension mit Hilfe einer Kolbenhubpipette in einen Tiegel überführt und weiter aufgearbeitet. Alle Versuche wurden sowohl mit Korund als auch mit Anatas als internem Standard durchgeführt. Für die Ableitung der Referenzintensitätsverhältnisfaktoren (RIR-Ansatz) wurden verschiedene Kombinationen von Quarz und internem Standard auf Silbermembranfilter überführt. Für die Anwendung des Kalibrierkurvenansatzes wurden die Kalibrierpunkte aus der externen Kalibrierung herangezogen, wobei der höchste Kalibrierpunkt für den Kalibrierkurvenansatz nicht umgesetzt wurde. Die Anwendbarkeit beider Auswertansätze wurde ebenfalls über die Wiederfindung geprüft und an den verschiedenen Realproben getestet. Die verschiedenen Belegungen der Silbermembranfilter sind der Tabelle 24 im Anhang d zu entnehmen.

3.4.2.2 *Dickschichtpräparation*

Um die RIR- Faktoren und einen 3- Punkt- Kalibrierkurvenansatz abzuleiten, wurden Mischungen aus Quarz und internem Standard im Verhältnis 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 hergestellt. Zur Überprüfung der Wiederfindung wurden Mischungen mit 5 %, 10 % und 20 % Quarz angesetzt. Für die Anwendung mit Realproben als Matrix, wurden zunächst Mischungen aus Quarz und Realprobe mit einem Quarzgehalt von 5 % hergestellt. Anschließend wurden Mischungen mit dem internen Standard im Verhältnis 1:1 angesetzt. Alle getätigten Einwaagen sind in Tabelle 25 bis Tabelle 28 im Anhang d zusammengestellt und orientierten sich dabei an der Anzahl an Dickschichtpräparaten.

3.4.3 Standardaddition

Die Quantifizierung mittels Standardaddition wurde ebenfalls für die Dünnschicht- als auch Dickschichtpräparation durchgeführt.

3.4.3.1 *Dünnschichtpräparation*

Es wurden keine separaten Präparate für die Quantifizierung mittels Standardaddition bei Dünnschichtpräparaten hergestellt. Stattdessen wurde auf die Daten aus der externen Kalibrierung zurückgegriffen. Die Versuche bezüglich der Wiederfindung und der Anwendung für die Realproben dienen hierbei als Datengrundlage.

3.4.3.2 *Dickschichtpräparation*

Eine Quantifizierung mittels Standardaddition kann nicht für reinen Quarz durchgeführt werden, da hierfür eine Verdünnungssubstanz notwendig wäre, welche nicht zur Verfügung stand. Für die Quantifizierung in Realproben wurden auch hier zunächst Mischungen mit einem Quarzgehalt von 5 % hergestellt (= P_0). Zu jeweils einer Teilmenge dieser Vormischung wurden dann weitere 2,5 % bzw. 5 % Quarz hinzugegeben. Die getätigten Einwaagen sind in Tabelle 29 im Anhang d zusammengestellt.

4 Ergebnisse

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse und Schlussfolgerungen aus den durchgeführten Versuchen zusammengefasst.

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Vorbehandlung der Materialproben

Die angestrebte Korngrößenverteilung wurde für alle bearbeiteten Materialien erreicht. In einem Teil der zerkleinerten Materialien konnten röntgendiffraktometrisch geringe Mengen an Wolframcarbid detektiert werden. Auf die Durchführung der Versuche hatten diese Abriebserscheinungen des Mahlwerkzeuges jedoch keinen signifikanten Einfluss.

Aus der phasenkontrastmikroskopischen Bewertung der Materialien wurde ersichtlich, dass der Quarz, das Chromit und das Ferrosilicium nur geringe Anteile größerer Partikel aufweisen, welche jedoch eine Korngröße von 20 µm nicht überschreiten. Diese größeren Partikel können jedoch vernachlässigt werden, da deren Anteil ausreichend gering ist (siehe phasenkontrastmikroskopische Aufnahmen im Anhang e). Im Ferrosilicium konnte neben Partikeln mit abgerundeten Kanten auch Partikel mit gezacktem Rand beobachtet werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Körner während der Mahlvorgangs unterschiedlich brechen, was auf die variable chemische Zusammensetzung (Anteile mit und ohne Eisen) der Körner zurückgeführt wird. Der Korund, Anatas und Diamant weisen eine Korngrößenverteilung < 10 µm auf, wobei der Korund im Vergleich etwas größere Partikel enthält. Anatas hingegen besteht aus sehr feinen Partikeln. Die erkennbare Agglomerierung geht auf die verwendete Einbettungsflüssigkeit der Phasenkontrastmikroskopie zurück. Für alle Materialien wurde zusätzlich eine optische Gehaltsabschätzung durchgeführt. Im Quarz wurde ein geringer Anteil an Partikeln mit abweichenden Lichtbrechungseigenschaften beobachtet. Aufgrund dessen wurde für den Quarz ein Gehalt von 96 % geschätzt. Für den Korund, Anatas, Chromit und Diamant wurden kaum Partikel mit abweichenden optischen Parametern beobachtet, so dass hier ein Gehalt von 100 % geschätzt wurde. Für das Ferrosilicium wurde keine Abschätzung durchgeführt, da es sich hier um eine Mischung aus zwei Teilkomponenten handelt, welche phasenkontrastmikroskopisch nicht auseinanderzuhalten waren.

Auch aus der lasergranulometrischen Analyse konnte für alle Materialien bestätigt werden, dass der Großteil der Partikel unter 10 µm liegt (siehe Abbildung 10). Durch Summierung der Partikelanzahlanteile bis einschließlich 10 µm, kann dies auch rechnerisch bestätigt werden (siehe Tabelle 21 im Anhang d). Im Mittel lag die Summe der Mengenanteile bis einschließlich 10 µm bei mindestens 95 %, womit das gesetzte Kriterium für alle Materialien erfüllt ist.

Für Anatas und Ferrosilicium ist jeweils ein Anzahlmaximum bei sehr kleinen Korngrößen von unter 1 µm festzustellen. Dies ist jedoch unerheblich, da die Masse der sehr feinen Partikel im Vergleich zum Schwerpunkt der Partikelmasse zwischen 1 und 10 µm unbedeutend ist. Im Quarz ist ein Anteil größerer Partikel oberhalb 10 µm deutlich zu erkennen. Der bimodale Kurvenverlauf für das Ferrosilicium ist ein Indikator dafür, dass es sich hier um eine Mischung aus mehreren Komponenten handeln muss (Si und $\text{Fe}_{0,82}\text{Si}_2$), welche sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Härte bei der Mahlung verschieden verhalten.

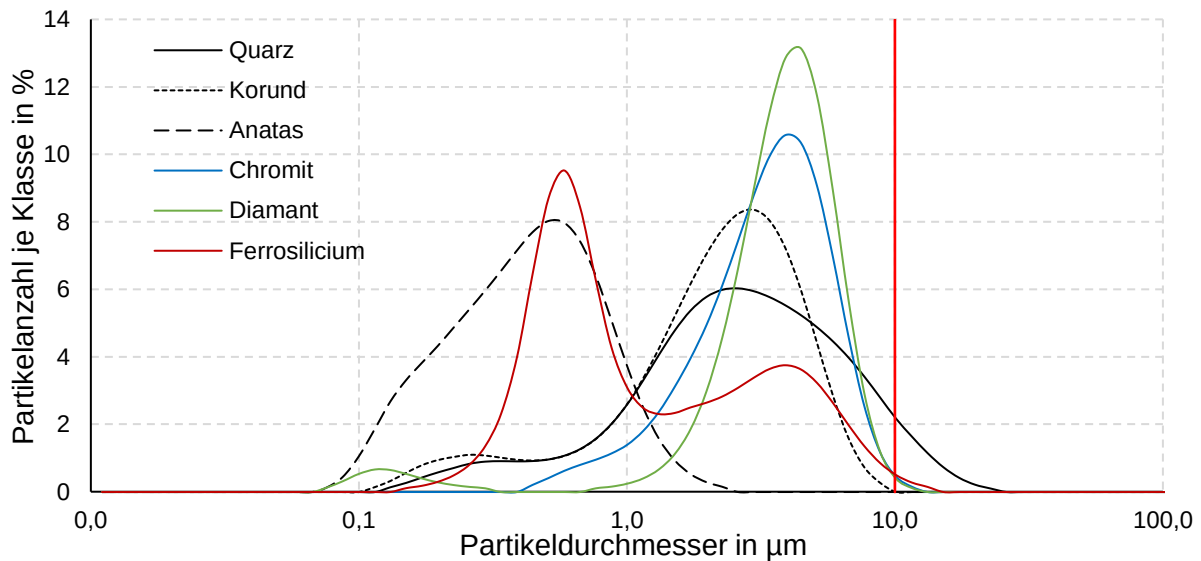


Abbildung 10: Lasergranulometrische Bestimmung der Korngrößenverteilung aller verwendeten Materialien.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigen die bisherigen Schlussfolgerungen aus der Abschätzung der Korngrößenverteilung der phasenkontrastmikroskopischen und lasergranulometrischen Bewertung (siehe Abbildung 36 bis Abbildung 41 im Anhang f). Die Elementzusammensetzung aus der EDX- Analyse sind in Tabelle 30 im Anhang f zusammengestellt. Zu beachten ist, dass in der Zusammenstellung nur die relevanten Elemente aufgeführt sind. Weitere Elemente mit einem Anteil < 1 % wurden in der Tabelle nicht zusätzlich aufgeführt, da sie für die röntgendiffraktometrische Messung nicht von Bedeutung sind. Konnte ein Element nicht detektiert werden, wurde das „n.d.“ für „nicht detektiert“ vergeben. Bei der Interpretation der Elementzusammensetzung der oxidischen Verbindungen (Quarz, Korund, Anatas und Chromit) muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass Sauerstoff über die durchgeführte Art der EDX- Analyse nur eingeschränkt bestimmt werden kann und sich somit die ausgewiesenen Anteile der Elemente auf fiktiv berechnete Oxide beziehen. Zusätzlich ist für Diamant zu beachten, dass eine Unterscheidung zwischen dem Pulver und der Oberfläche des Kohlenstofftabs nur visuell möglich ist. Da aber keinerlei Hinweise auf andere Elemente gefunden wurden, kann ein Gehalt von 100 % angenommen werden.

Die qualitative Auswertung der röntgendiffraktometrischen Analysen erfolgte unter Verwendung der Software Highscore Plus (PANalytical) und der dort hinterlegten Spektrendatenbanken (z.B. Powder Diffraction File der ICDD). Die Diffraktogramme wiesen neben den zu erwartenden Reflexen kaum weitere Signale auf. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die verwendeten Materialien in einer sehr hohen Reinheit vorliegen (siehe Anhang g).

4.1.2 Dünnschichtpräparation

Die Herstellung der Suspensionen und der belegten Silbermembranfilter konnten erfolgreich umgesetzt werden. Für den Großteil der Präparate konnte eine homogen belegte Kreisfläche erzeugt werden. Bei sehr geringen Belegungen ($< 0,5$ mg) ist bezüglich einer homogenen Verteilung keine Beurteilung möglich, da diese oftmals visuell nicht erfasst werden kann. Dennoch wurden im Verlauf der Arbeiten an den Proben zwei Fehlereinflüsse bei der Präparation wahrgenommen:

Während des Filtrationsvorganges, wird mit VE- Wasser nachgespült. Erfolgte das Nachspülen kurz vor oder nach dem Filtrationsende, führte dies zum aufwirbeln des Materials und damit zu einer inhomogenen Belegung auf dem Filter.

Für Materialien welche zum Aufschwimmen neigen wurde beobachtet, dass eine zu lange Behandlung im Ultraschallbad dazu führt, dass sich Ablagerungen an der Wandung des Porzellantiegels bilden und diese nicht quantitativ auf das Filter überführt werden können.

Eine abschließende quantitative Beurteilung dieser Fehlerquellen konnte im Rahmen dieser Masterthesis nicht durchgeführt werden.

4.1.3 Dickschichtpräparation

Die Herstellung von Dickschichtpräparaten konnte erfolgreich in die Praxis umgesetzt werden. Eine visuelle Überprüfung der Präparatoberfläche mittels Stereomikroskop bei streifendem Licht lieferte Hinweise auf mögliche Variationen (Displacement) in den resultierenden Röntgendiffraktogrammen. In Abbildung 29 im Anhang d sind Aufnahmen der Präparatoberfläche für die Dickschichtpräparation mit unterschiedlichen Fehlereinflüssen zusammengestellt.

4.2 Reproduzierbarkeit bei der Quantifizierung von Reflexlagen

Während der Auswertung der erhaltenen Diffraktogramme konnten verschiedene Effekte in den röntgendiffraktometrischen Analysen beobachtet werden. Ein Teil der Effekte wurde auf präparative oder probenbedingte Einflüsse zurückgeführt. Zusätzlich wurde aber auch die Art der Auswertung und die eingesetzte Software als ein relevanter Einflussfaktor herausgearbeitet. Die verschiedenen Effekte werden in den folgenden Kapiteln kurz umrissen.

4.2.1 Präparative Einflüsse und Reproduzierbarkeit

4.2.1.1 Dünnschichtpräparation

Die verwendeten Silbermembranfilter wurden jeweils vor und nach der Belegung röntgendiffraktometrisch analysiert. Ein Vergleich dieser beiden Analysen zeigt unterschiedlich starke Veränderungen. In Abbildung 11 sind 6 Diffraktogramme von Filtern einander gegenübergestellt, welche mit 0,320 mg Quarz belegt wurden. Von diesen Filtern wurden 5 zusätzlich mit 0,4 mg internem Standard (Korund oder Anatas) oder mit 1,0 mg Realprobe (Chromit, Diamant oder Ferrosilicium) belegt. Den Diffraktogrammen der belegten Filter sind die zugehörigen Blindwertmessungen als pink durchgezogene Linien gegenübergestellt. Bei der Darstellung handelt es sich nicht um eine gestaffelte Auftragung.

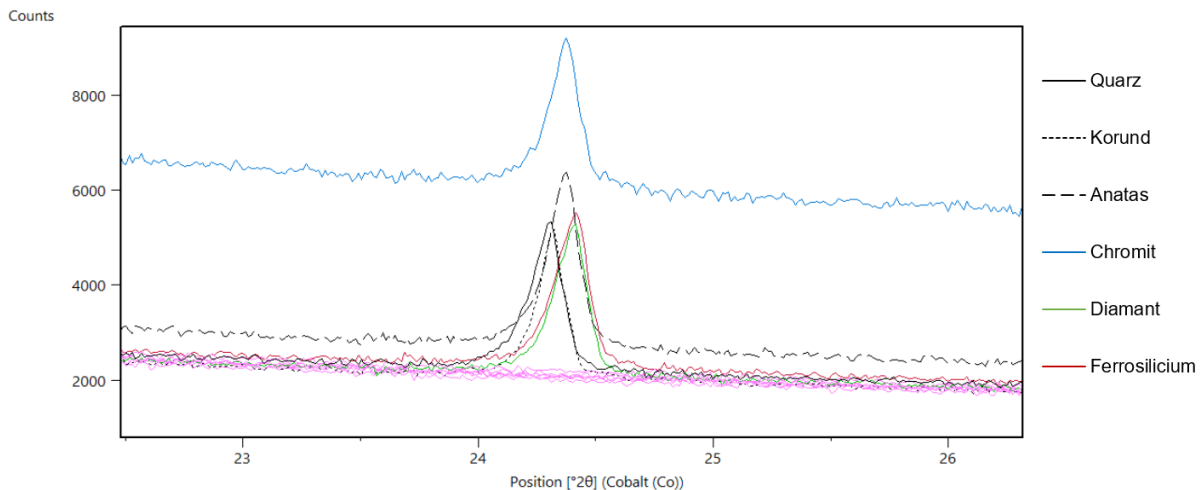


Abbildung 11: Untergrundanhebung im Diffraktogramm im Bereich der Reflexlage des Quarzes bei $24,3^\circ 2\theta$ aufgrund der verschiedenen verwendeten Materialien im Vergleich mit den zugehörigen Blindwertmessungen derselben Filter vor der Belegung (pink durchgezogene Linien). Die starke Untergrundanhebung beim Chromit kann durch den Effekt der Fluoreszenz erklärt werden.

Die Blindwertmessungen aller Filter zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zueinander. Der Untergrundverlauf liegt im gezeigten Bereich bei etwa 2000 bis 2500 counts. Die Zugabe von 0,320 mg Quarz (schwarz durchgezogene Linie) weist bei $24,3^\circ 2\theta$ einen Reflex auf, welcher in analoger Weise bei den weiteren belegten Filtern detektiert wurde. Eine deutliche Untergrundanhebung ist bei der alleinigen Zugabe von Quarz nicht zu erkennen. Eine Zugabe von 0,4 mg Korund (schwarz gepunktete Linie) oder 1,0 mg Diamant (grün durchgezogene Linie) bzw. Ferrosilicium (rot durchgezogene Linie) zeigt im Vergleich ebenfalls keine oder nur sehr geringe Veränderungen im Untergrundverlauf. Bei der Zugabe von 0,4 mg Anatas (schwarz gestrichelte Linie) oder 1,0 mg Chromit (blau durchgezogene Linie) ist eine deutliche Anhebung des Untergrundes zu erkennen, welche durch Fluoreszenzeffekte erklärt werden können. Die erkennbare Anhebung des Untergrundes des Anatas ist im Vergleich zu Chromit

geringer ausgeprägt. Zu beachten ist hier, dass unterschiedliche Mengen an Anatas und Chromit auf den belegten Filtern vorliegen und ein direkter Vergleich der Untergrundanhebung nur bedingt aussagekräftig ist. Die Untergrundverläufe der Realproben liegen hier in einem Bereich zwischen circa 2500 bis etwa 6500 counts. In Bezug auf den ursprünglichen Untergrundverlauf kann also eine Anhebung von bis zu 4000 counts beobachtet werden.

Auch aus dem Vergleich der integralen Intensitäten können Rückschlüsse gezogen werden. In der folgenden Tabelle sind die ermittelten integralen Intensitäten für die Quarzreflexe aus Abbildung 11 zusammengestellt. Die signifikanten Unterschiede in den integralen Intensitäten, mit einer relativen Standardabweichung von 6,9 %, können verschiedene Ursachen haben. Sie können auf den unterschiedlichen Massenschwächungskoeffizienten der Begleitkomponenten oder präparativen Problemen (z.B. Anhaftungen im Tiegel, inhomogenen Belegung) beruhen. Zusätzlich hat auch die Art der Auswertung einen relevanten Einfluss auf die erhaltenen integralen Intensitäten (siehe Kapitel 4.2.3). Zu beachten ist an dieser Stelle ebenfalls, dass es sich um eine vergleichsweise hohe Quarzbelegung handelt. Wie sich die Massenschwächungskoeffizienten bei geringen Quarzgehalten auswirken und welchen Einfluss die Auswertung selbst hat, wird an anderer Stelle diskutiert (siehe Kapitel 4.2.3 bzw. 4.3.2.3).

Tabelle 3: Integrale Intensitäten des Quarzes bei $24,3^\circ 2\theta$ für Dünnschichtpräparate mit einer Quarzbelegung von 0,320 mg und 0,4 mg Korund bzw. Anatas oder 1,0 mg Chromit, Diamant oder Ferrosilicium. Alle integralen Intensitäten wurden anhand des zugehörigen Monitorfaktors harmonisiert.

	Quarz	Korund	Anatas	Chromit	Diamant	Ferrosil.
I_{Quarz, 24,3} in cts·°2θ	470,81	416,20	499,41	425,36	459,00	475,73
MW in cts·°2θ	457,75					
SD, rel. in %	6,9					

Neben der Untergrundanhebung und den integralen Intensitäten, ist auch eine Verschiebung der Reflexlagen relevant für die röntgendiffraktometrische Analyse. Der Vergleich der Reflexlagen des Quarzes in den Realproben (Abbildung 11) weist sichtbare Variation zwischen den verschiedenen belegten Filtern auf. Inwieweit eine solche Verschiebung durch die Begleitkomponenten oder durch die Präparation selbst verursacht wird, kann nur durch die Beurteilung gleichartig belegter Filter sichtbar gemacht werden. In Abbildung 12 sind fünf gleichartig aufgearbeitete Dünnschichtpräparate einander gegenübergestellt. Es wurden 0,2 mg Quarz mit 0,2 mg Anatas in fünffacher Ausführung auf Silbermembranfilter überführt. Dargestellt ist der Reflex von Quarz bei $24,3^\circ 2\theta$. Das Displacement der Reflexlage ist auch hier deutlich zu erkennen. Ursache hierfür ist die Art der Probenhalter, in die die belegten Silbermembranfilter für die Messung eingespannt werden. Beim Einsetzen der Filter kann es zu einer Aufwölbung des Filters kommen, welche sich nicht vermeiden lässt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Korrekturen der Reflexlagen durchgeführt, da dieses Displacement keinen erkennbaren Einfluss auf die integralen Intensitäten hat.

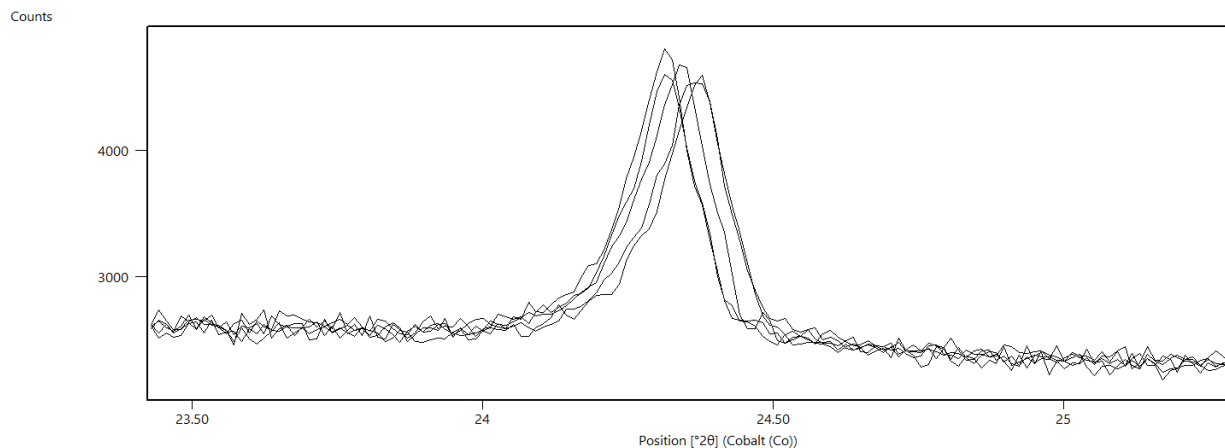


Abbildung 12: Vergleich von fünf gleichartig belegten Silbermembranfiltern (0,2 mg Quarz mit 0,2 mg Anatas).
Das Displacement geht auf die unterschiedlich gute (ebene) Ablage des Filters im Probenhalter zurück.

Auch für die in Abbildung 12 zusammengestellten Präparate wurden die integralen Intensitäten des Quarzreflexes bei $24,3^\circ 2\theta$ bestimmt. Die Unterschiede zwischen den gleichartig belegten Dünnschichtpräparaten verursachen eine relative Standardabweichung von 1,6 %. Die Abweichung ist somit deutlich niedriger als die Variation der integralen Intensitäten, die dem Einfluss der Realproben als zugegebener Matrix unterliegen.

Tabelle 4: Integrale Intensitäten für Quarz bei $24,3^\circ 2\theta$, bestimmt an fünf gleichartigen Dünnschichtpräparaten.

	1	2	3	4	5
I_{Quarz, 24,3} in cts·°2θ	301,43	297,94	303,73	307,77	310,30
MW in cts·°2θ	304,23				
SD, rel. in %	1,6				

4.2.1.2 Dickschichtpräparation

Da bei Dickschichtpräparaten wesentlich größere Probenmengen eingesetzt werden, sind deutlich stärker ausgeprägte Effekte aufgrund der Wechselwirkung der zu analysierenden Stoffe mit der Röntgenstrahlung zu erwarten.

In Abbildung 13 sind die Untergrundverläufe von Dickschichtpräparaten der Realproben mit einem Quarzgehalt von 5 % in Kombination mit Anatas als internem Standard einander gegenübergestellt. Es handelt sich hierbei nicht um eine gestaffelte Auftragung, sondern um die real analysierten Untergrundverläufe der verschiedenen Präparate. Der gewählte Bereich liegt zwischen der ersten und zweiten Reflexlage des Quarzes. Zusätzlich ist die Messung eines Dickschichtpräparates von reinem Quarz als Bezugspunkt eingefügt. Der Verlauf des Untergrundes variiert hier in einem deutlicheren Maße als bei der Dünnschichtpräparation. Der Untergrundverlauf des reinen Quarzes (schwarze Linie) liegt bei etwa 3000 counts, der des Chromit (blaue Linie) bei etwa 10000 counts. Es wurde in diesem Fall eine maximale Untergrundanhebung von etwa 6000 counts beobachtet. Eine Anhebung des Untergrundes ist hier nicht

auf die Materialien mit sehr hohen Massenschwächungskoeffizienten beschränkt, sondern wird durch alle Materialien hervorgerufen. Wird ein Zusammenhang zwischen der Untergrundanhebung und dem Massenschwächungskoeffizienten vermutet, müsste das Ferrosilicium eine höhere Untergrundanhebung als der Diamant verursachen, da dieser einen wesentlich höheren Massenschwächungskoeffizienten besitzt. Im aktuellen Beispiel ist dies jedoch nicht der Fall. Offenkundig spielen auch andere materialbezogene Faktoren eine Rolle (z.B. Fluoreszenz).

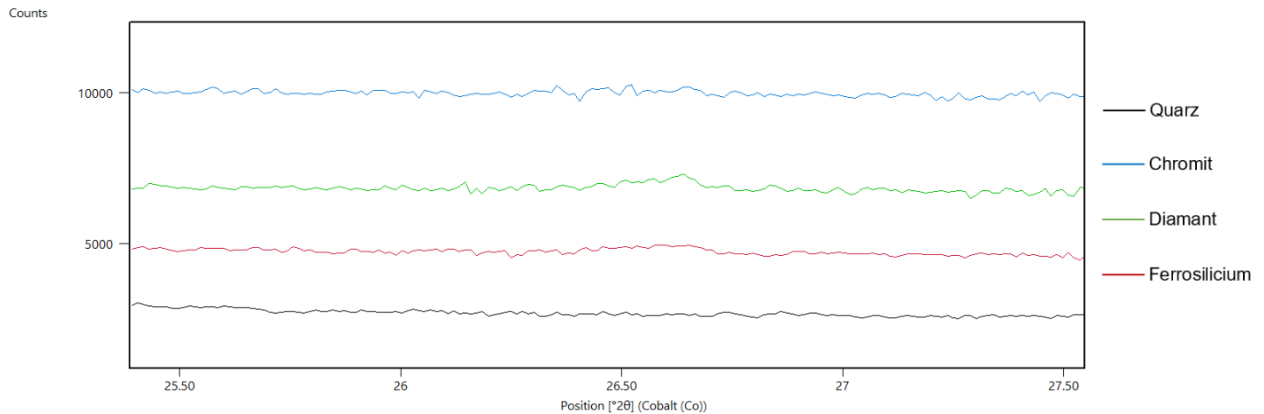


Abbildung 13: Untergrundverläufe der Dickschichtpräparate von Realproben mit 5 % Quarz und Anatas als internem Standard. Abhängig vom Matrixmaterial zeigen sich deutliche Unterschiede.

In Abbildung 14 sind dieselben Diffraktogramme der Realproben noch einmal bezogen auf die Reflexlage des Quarzes bei $31,0^\circ 2\theta$ aufgetragen. Die Unterschiede der Untergrundanhebung sind hier in analoger Weise zu erkennen. Auch hier wurden die integralen Intensitäten der Quarzreflexe für die einzelnen Realproben ermittelt (siehe Tabelle 5).

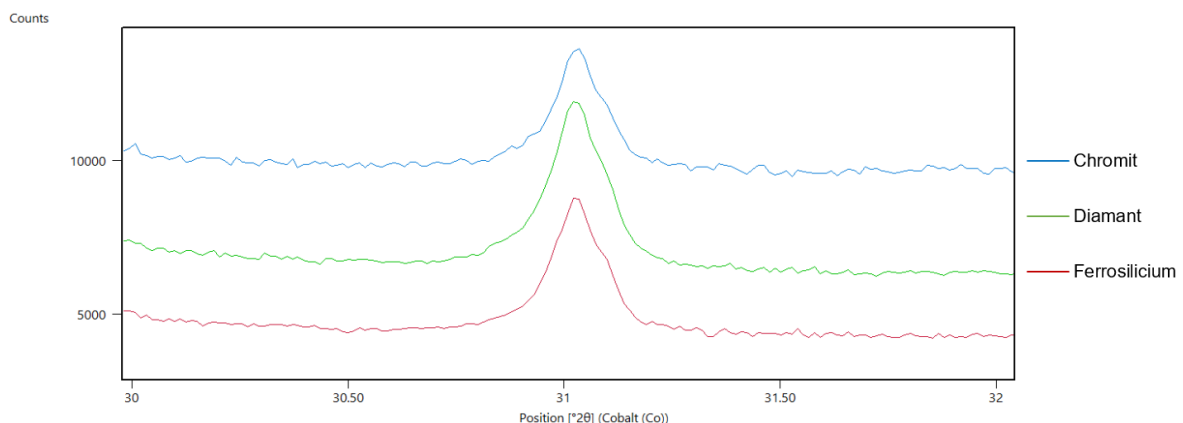


Abbildung 14: Vergleich der erhaltenen Quarzreflexe bei $31,0^\circ 2\theta$ in Diffraktogrammen von Dickschichtpräparaten der Realproben mit jeweils 5 % Quarz und Anatas als internem Standard.

Nicht nur bezogen auf den Untergrundverlauf verursacht der Diamant eine unerwartete Erhöhung des Signals. Auch die integrale Intensität des Quarzes ist davon betroffen. Der wesentlich geringere Massenschwächungskoeffizient des Diamant führt hier zu einer signifikanten

Erhöhung der integralen Intensität. Inwieweit sich dies auch bei der Quantifizierung bemerkbar macht, wird im Kapitel 4.3 diskutiert.

Tabelle 5: Integrale Intensitäten des Quarzes bei 31,0 °2θ für die Realproben mit einem Quarzgehalt von 5 % und Anatas als internem Standard bei der Anwendung der Dickschichtpräparation.

	Chromit	Diamant	Ferrosil.
I_{Quarz, 31,0} in cts·°2θ	506,94	734,08	538,57

Aus Abbildung 14 ist ersichtlich, dass kein relevantes Displacement der Quarzreflexe im Vergleich zur Dünnschichtpräparation auftritt. Dieser wird auch deutlich durch einen Vergleich gleichartig aufgearbeiteter Proben (siehe Abbildung 15). Es wurden fünf Dickschichtpräparate aus Anatas hergestellt und analysiert. Von den fünf aufgetragenen Diffraktogrammen zeigen vier einen fast identischen Kurvenverlauf, nur ein Präparat zeigt ein leichtes Displacement. Dies spricht für eine sehr gute präparative Reproduzierbarkeit. Das leichte Displacement kann auf einen Höhenversatz beim Abheben des Präparationstisches zurückgeführt werden (siehe Abbildung 29 im Anhang d, oben links). Der Einfluss durch ein leichtes Verrutschen (siehe Abbildung 29, unten) macht sich dahingehend nicht bemerkbar.

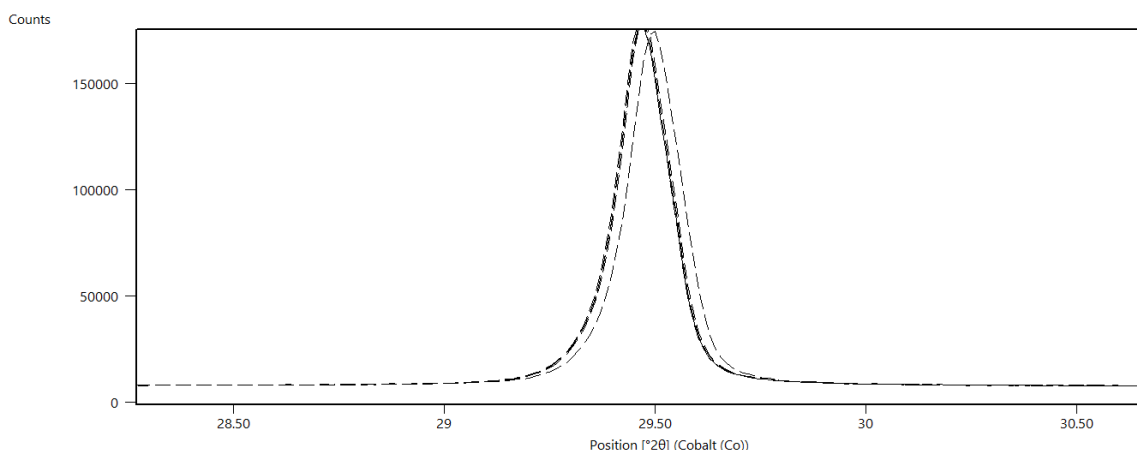


Abbildung 15: Überlagerung der Diffraktogramme von fünf gleichartig hergestellten Dickschichtpräparaten aus reinem Anatas. Nur bei einer von fünf Proben ist ein leichtes Displacement festzustellen.

Die erhaltenen integralen Intensitäten des Anatases für die fünf gleichartigen Dickschichtpräparate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 6: Integrale Intensitäten des Anatases bei 29,5 °2θ von fünf gleichartigen Präparaten bei der Anwendung der Dickschichtpräparation.

	1	2	3	4	5
I_{Anatas, 29,5} in cts·°2θ	20531,96	20688,61	20706,11	20559,90	20678,76
MW in cts·°2θ	20633,07				
SD, rel. in %	0,4				

Die Unterschiede zwischen den integralen Intensitäten verursachen eine relative Standardabweichung von 0,4 %. Die wesentlich bessere Übereinstimmung mehrerer Präparate kann zum einen durch eine bessere präparative Reproduzierbarkeit erklärt werden, wird zum Teil aber auch durch die starke Intensität des gewählten Reflexes begründet (100 %-Reflex von Anatase). Je größer der Reflex ist, desto weniger machen sich Abweichungen im Auswerteablauf bemerkbar.

4.2.2 Analytische Reproduzierbarkeit

Neben der Variation zwischen gleichartig hergestellten Präparaten, wurde auch die Streuung bei einer mehrmaligen Messung desselben Präparates untersucht. Hierfür wurden verschiedene Präparate dreimal hintereinander vermessen. In Tabelle 19 im Kapitel 5.2 sind die erhaltenen Abweichungen einander gegenübergestellt.

4.2.2.1 Dünnschichtpräparation

An dieser Stelle wird beispielhaft auf die Dreifachmessung von Dünnschichtpräparaten eingegangen (siehe Abbildung 16). In jedem dargestellten Diffraktogramm der Abbildung 16 sind drei Diffraktogramme des entsprechenden Filters aufgetragen. Aus einer rein visuellen Beurteilung, sind die Unterschiede zwischen den Analysen nicht signifikant. In Tabelle 7 sind die ermittelten integralen Intensitäten für die Reflexlage des Quarzes bei $24,3^\circ 2\theta$ und die daraus resultierenden Mittelwerte und relativen Standardabweichungen zusammengestellt.

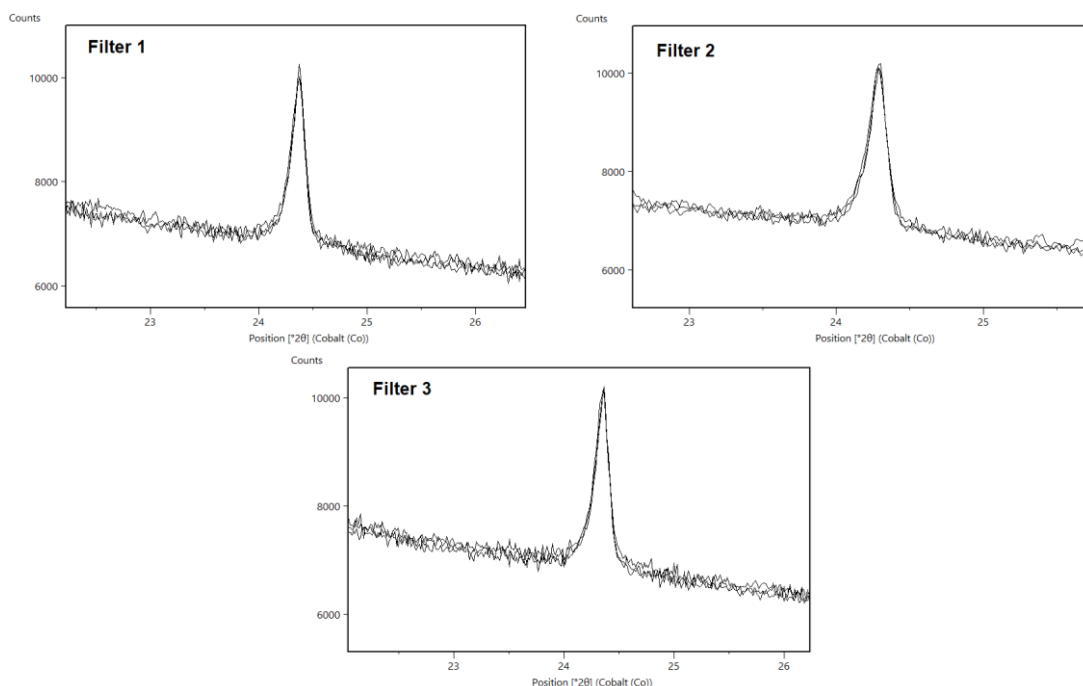


Abbildung 16: Überlagerte Diffraktogramme der Dreifachmessung von jeweils einem Silbermembranfilter mit einer Belegung bestehend aus 0,320 mg Quarz, 0,4 mg Anatase und 1,0 mg Chromit.

Tabelle 7: Vergleich integraler Intensitäten für die dreifache Analyse (A1, A2, A3) gleichartiger Dünnschichtpräparate.

	Filter 1	Filter 2	Filter 3	MW(Analyse) in cts·°2 θ	SD, rel. (Ana- lyse) in %
I _{Quarz,24,3,A1} in cts·°2 θ	461,89	473,82	458,94	464,88	1,7
I _{Quarz,24,3,A2} in cts·°2 θ	458,68	485,68	447,56	463,97	4,2
I _{Quarz,24,3,A3} in cts·°2 θ	462,76	475,45	449,67	462,63	2,8
MW(Filter) in cts·°2 θ	461,11	478,32	452,06		
SD, rel. (Filter) in %	0,5	1,3	1,3		

Die Abweichung zwischen den einzelnen Analysen beträgt bei den gezeigten Beispielen maximal 1,3 %. Diese liegt damit in einer ähnlichen Größenordnung wie die präparativ bedingte Abweichung zwischen gleichartig hergestellten Dünnschichtpräparaten (siehe Tabelle 4). Die Abweichung zwischen den belegten Filtern streut in diesem Beispiel etwas stärker (bis zu 4,2 %), wobei dies auf den Einfluss der manuellen Ermittlung der integralen Intensitäten zurückgeführt werden kann (siehe dazu Erläuterungen im Kapitel 4.2.3). Bezogen auf alle integralen Intensitäten in Tabelle 7 ergibt sich eine relative Standardabweichung von 2,7 %.

4.2.2.2 Dickschichtpräparation

Zur Beurteilung der Unterschiede bei einer dreimaligen Messung eines Dickschichtpräparates wurde auf Analysen im Rahmen der Standardaddition zurückgegriffen (siehe Abbildung 17).

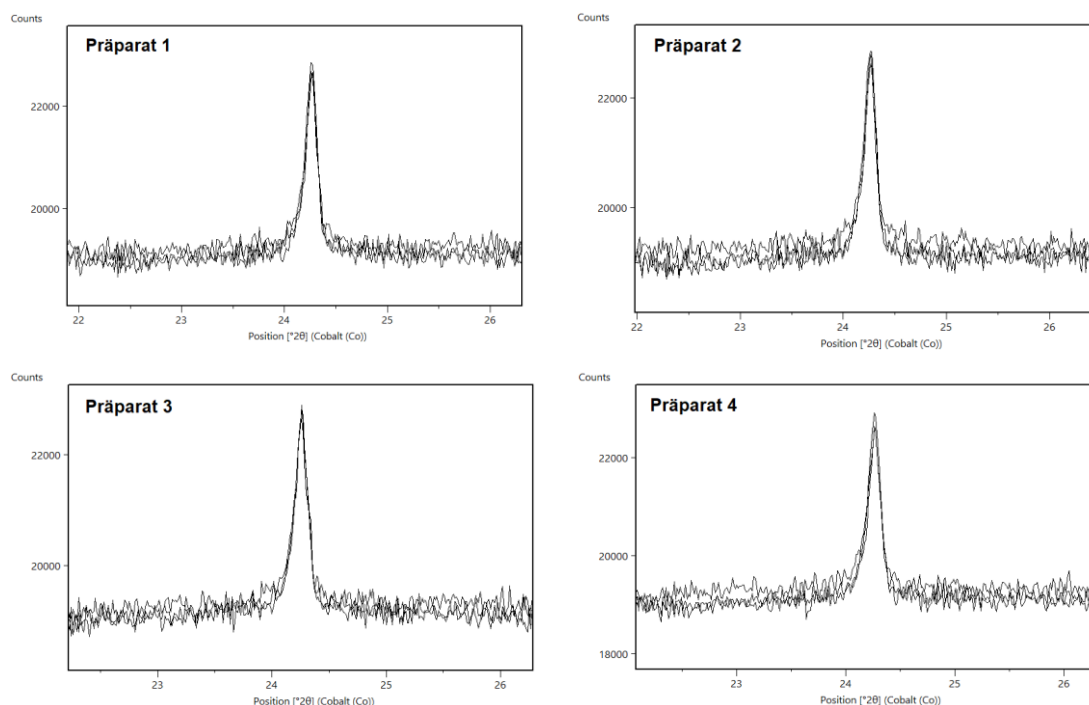


Abbildung 17: Überlagerte Diffraktogramme aus der dreimaligen Analyse von Dickschichtpräparaten des Chromit mit 7,5 % Quarz.

Verwendet wurden Analysen des Chromit mit einem Quarzgehalt von 7,5 %. Die Bewertung erfolgte analog zu der der Dünnschichtpräparation. Die ermittelten integralen Intensitäten sind mit den zugehörigen Standardabweichungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 8: Vergleich integraler Intensitäten für die dreifache Analyse (A1, A2, A3) gleichartiger Dickschichtpräparate.

	Präpa- rat 1	Präpa- rat 2	Präpa- rat 3	Präpa- rat 4	MW(Analyse) in cts·°2θ	SD, rel. (Ana- lyse) in %
I_{Quarz,24,3,A1} in cts·°2θ	476,88	493,89	486,98	487,70	486,36	1,4
I_{Quarz,24,3,A2} in cts·°2θ	475,02	496,50	476,52	487,99	484,01	2,1
I_{Quarz,24,3,A3} in cts·°2θ	483,06	501,67	488,90	482,09	488,93	1,8
MW in cts·°2θ	478,32	497,35	484,13	485,93		
SD, rel. in %	0,9	0,8	1,4	0,7		

Die größte Abweichung zwischen mehreren Analysen zeigt Präparat 3 mit 1,4 %. Diese liegt damit in einer vergleichbaren Größenordnung wie für die Dünnschichtpräparation. Die Abweichung zwischen den einzelnen Präparaten zeigt eine Abweichung von bis zu 2,1 % und ist auf eine größere Fehleranfälligkeit bei geringen integralen Intensitäten zurückzuführen. Bezogen auf alle integralen Intensitäten aus Tabelle 8 ergibt sich eine relative Standardabweichung von 1,7 %.

4.2.3 Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der integralen Intensitäten

Neben den vorher benannten präparativen und messtechnischen Parametern hat auch die Art der Auswertung der Diffraktogramme einen Einfluss auf die erhaltenen Daten.

Die Auswertung eines Diffraktogrammes mit der Nutzersoftware des Gerätes lässt sich in mehrere Schritte einteilen:

1. Bestimmung des Untergrundes
2. Reflexsuche
3. Automatisierte Anpassung des Spektrums und Berechnung verschiedener Parameter (z.B. integrale Intensitäten)
4. Visuelle Prüfung der Anpassung für die relevante Reflexlage
5. Falls notwendig manuelle Anpassung inklusive Korrektur der berechneten Parameter

Bereits die Festlegung des Untergrundverlaufes kann einen relevanten Einfluss auf die final ermittelten Daten haben. In Abbildung 18 sind verschiedene Varianten eines Untergrundverlaufs bei einem mit 0,085 mg Quarz belegten Silbermembranfilter dargestellt. Es wurde bewusst auf eine sehr geringe Belegung zurückgegriffen, da sich die resultierenden Unterschiede in diesem Bereich wesentlich stärker bemerkbar machen. Im Diffraktogramm links, ragt der Untergrund (hellgrüne Linie) zu tief in den Reflex des Quarzes hinein, die integrale Intensität wäre tendenziell zu klein und eine Unterbewertung ist die Folge. Ist der Untergrund zu tief

angesetzt, würde es zu einer Überbewertung der Intensität kommen. Für das Diffraktogramm rechts ist eine ausreichend gute Untergrundkurve definiert worden. Da die Untergrundanpassung primär durch die Software erfolgt, haben schon kleine Unterschiede in der Anpassung (auf die der Nutzer meist keinen Einfluss nimmt) relevante Auswirkungen auf die integralen Intensitäten im Bereich nahe der Nachweisgrenze.

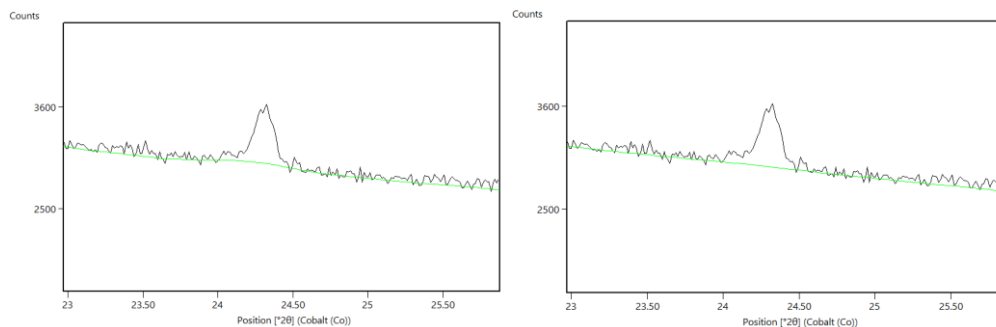


Abbildung 18: Unterschiede bei der Auswertung des Quarzreflexes bei $24,3^\circ 2\theta$ für einen mit 0,085 mg Quarz belegten Silbermembranfilter durch die softwareabhängige Untergrundanpassung (siehe Text).

Die Reflexsuche und automatisierte Anpassung des Spektrums stellen weniger kritische Punkte in der Auswerteroutine dar, da diese bei Bedarf nachbearbeitet werden können. Die automatisch generierten Parameter sind jedoch kritisch zu hinterfragen und eine visuelle Prüfung des Reflexes ist unerlässlich. Für den in Abbildung 18 dargestellten Reflex wurde mehrmals die Ermittlung der integralen Intensitäten durchgeführt (siehe Abbildung 19). Der gewählte Untergrund ist jeweils als dunkelgrüne Linie und die Anpassung des Reflexes als dunkelblaue Linie eingezeichnet. Der Untergrund wurde in allen abgebildeten Diffraktogrammen nicht verändert. Der blaue Linienvverlauf variiert nur minimal, hat aber einen relevanten Einfluss auf die daraus resultierende integrale Intensität, welche in der jeweiligen Auftragung ebenfalls angeführt ist. In der 4. Auswertung ist die kalkulierte rechte Flanke etwas zu hoch angesetzt, wohingegen in der 3. Auswertung ein Teil des Reflexes nicht durch den Kurvenverlauf abgedeckt wird. Die jeweils ermittelten integralen Intensitäten, der daraus abgeleitete Mittelwert und die Standardabweichung (absolut und relativ) sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9: Zusammenstellung der ermittelten integralen Intensitäten für die verschiedenen Auswertungen aus Abbildung 19 und dem daraus resultierenden Mittelwert und den Standardabweichungen.

	1. Auswertung	2. Auswertung	3. Auswertung	4. Auswertung
$I_{\text{Quarz},24,3}$ in cts$\cdot^\circ 2\theta$	93,14	88,98	81,98	97,99
MW in cts$\cdot^\circ 2\theta$	90,52			
SD in cts$\cdot^\circ 2\theta$	6,78			
SD, rel. in %	7,5			

Das hier dargestellte Beispiel verdeutlicht, dass die manuelle Bearbeitung der Diffraktogramme auf Basis der Nutzersoftware einen sehr großen Einfluss auf die erhaltenen Daten

hat. Die manuelle Bearbeitung ist jedoch an vielen Stellen zwingend erforderlich, da eine automatisierte Auswertung oftmals problematische Kurvenverläufe erzeugt. Vor allem bei der Auswertung kleiner Gehalte, muss eine sorgfältige Auswertung erfolgen, da hier die größten Fehler zu erwarten sind. Für die Auswertung im Rahmen dieser Masterthesis, wurden im Parametersatz der Nutzersoftware für gleichartige Präparate dieselben Faktoren für die Bestimmung der Untergrundverläufe eingestellt. Die von der Software vorgeschlagenen Kurvenverläufe wurden manuell so bearbeitet, dass sie visuell die jeweilige Reflexlage optimal abbilden.

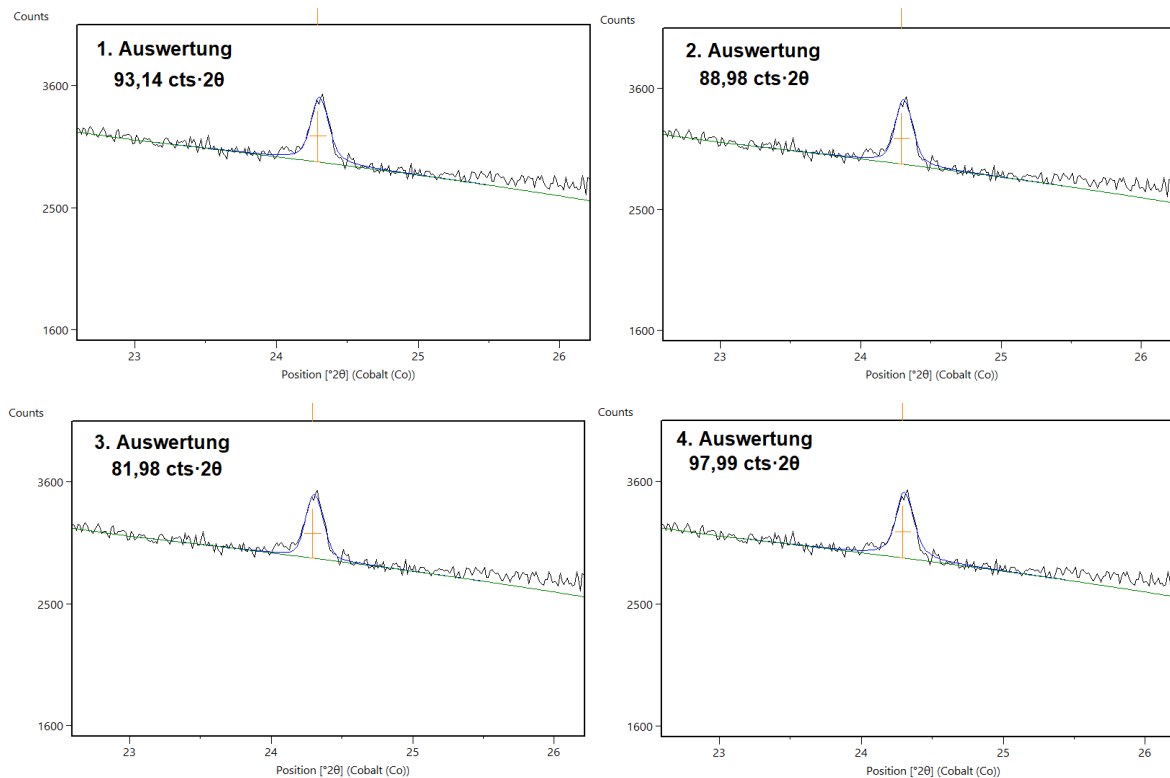


Abbildung 19: Verschiedene Auswertungen der integralen Intensitäten derselben Analyse des Quarzreflexes bei 24,3 °2θ für einen mit 0,085 mg Quarz belegten Silbermembranfilter. Bei wiederholter Anwendung der softwaregestützten Ermittlung der integralen Intensitäten ergeben sich Unterschiede (siehe Text).

4.3 Quantifizierung

In diesem Teilabschnitt sind die Ergebnisse aus der Anwendung der verschiedenen Quantifizierungsverfahren für die Dünnschicht- als auch Dickschichtpräparation dargestellt. Für die Quantifizierung von Quarz werden in etablierten Analysenverfahren die drei intensivsten Reflexe des Quarzes herangezogen (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: Reflexlagen für die Quantifizierung von Quarz im etablierten Analysenverfahren des IFA^[25].

	1. Reflex	2. Reflex	3. Reflex
Position in °2θ	24,3	31,0	59,0
hkl	100	011	112
Intensität	17	100	12

4.3.1 Externe Kalibrierung

Die Auftragungen der Kalibrierung aus den erhaltenen Daten für die drei Hauptreflexe des Quarzes sind in Abbildung 48 bis Abbildung 50 im Anhang h dargestellt. In Tabelle 11 sind die ermittelten Parameter der jeweiligen Geradengleichungen zusammengestellt. Durch einen Vergleich der ermittelten Geradensteigungen wird deutlich, dass die Reflexlage bei 31,0 °2 θ erwartungsgemäß die höchste Empfindlichkeit besitzt, da es sich hier um den Hauptreflex des Quarzes handelt. Die Reflexlagen bei 24,3 °2 θ und 59,0 °2 θ weisen dagegen eine deutlich geringere Empfindlichkeit auf. Dennoch kann unter Umständen eine Auswertung dieser Reflexe sinnvoll sein, da im Rahmen der Routineanalytik der Hauptreflex oft durch Begleitkomponenten wie Glimmer oder Feldspäte mehr oder weniger stark gestört wird. Welche der Reflexlagen final zur Auswertung herangezogen wird, muss immer von Fall zu Fall entschieden werden. Für alle zur Auswertung herangezogenen Reflexe wurde ein sehr gutes Bestimmtheitsmaß (R^2) von > 0,9 ermittelt.

Tabelle 11: Zusammenstellung der Geradengleichungen der Hauptreflexe des Quarzes für die externen Kalibrierung bei Dünnschichtpräparaten.

1. Reflex 24,3 °2θ	2. Reflex 31,0 °2θ	3. Reflex 59,0 °2θ
$y = 1573,96 \cdot x - 34,05$	$y = 6813,69 \cdot x - 126,59$	$y = 439,53 \cdot x - 5,57$
$R^2 = 0,995$	$R^2 = 0,996$	$R^2 = 0,990$

Ein zusätzliches Kriterium sind in diesem Zusammenhang auch die Nachweis- und Bestimmungsgrenze. In Abbildung 51 im Anhang h sind je Reflexlage die vier geringsten Belegungen aus der Quarzkalibrierung einander gegenübergestellt. Um die Nachweisgrenze abzuleiten, wurde in den Diffraktogrammen in der Nähe der Reflexlagen die typische Untergrundhöhen ermittelt. Hierfür wurde an drei verschiedenen Stellen das Maximum und Minimum des Rauschens in counts abgelesen und daraus die Differenz gebildet. Analog wurde das Maximum der Signalthöhe und der erste sinnvolle Untergrundpunkt abgelesen und ebenfalls die Differenz gebildet. In Anlehnung an Formel 21 wurde das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei der jeweiligen Belegung aus dem Mittelwert des Untergrundrauschens und dem Signal ermittelt. Überschreitet das Verhältnis den Faktor drei, handelt es sich um ein nachweisbares für Quarz signifikantes Signal. Die Bestimmungsgrenze wurde analog zu Formel 22 berechnet. Die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle 12 für die jeweilige Reflexlage und der damit einhergehenden Mindestmenge an Quarz auf dem Silbermembranfilter dargestellt. Für die Reflexlagen bei 24,3 °2 θ und 59,0 °2 θ ist eine Abschätzung der Nachweisgrenze möglich. Die Reflexlage bei 31,0 °2 θ bedarf jedoch einer Kalibrierung mit deutlich geringeren Quarzmengen, um diese valide ableiten zu können.

Tabelle 12: Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Ableitung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Quarz im Rahmen der externen Kalibrierung auf Grundlage der Kalibrieransätze aus Tabelle 23.

	24,3 °2θ	31,0 °2θ	59,0 °2θ
m_{Quarz} in mg	0,050	0,050	0,085
S/N	4,1	37,7	4,0
NWG in mg	0,050	<< 0,050	0,085
BG in mg	0,150	-	0,255

Da sich die Röhrenintensität zwischen dem Zeitpunkt der Kalibrierung und der Anwendung der Quantifizierung zum Teil stark verändern kann, muss ein Korrekturfaktor (Monitorfaktor) ermittelt und in die Berechnung einbezogen werden (siehe Formel 8). Während der Analyse der belegten Silbermembranfilter der Kalibrierung, wurde in regelmäßigen Abständen ein Siliciumplättchen vermessen. Für die Ermittlung des Monitorfaktors, durch den die Röhrenalterung in die Quantifizierung einbezogen wird, wurden 4 Reflexlagen des Siliciums ausgewertet und ein Mittelwert über die jeweiligen integralen Intensitäten gebildet. Die erhaltenen Mittelwerte sind in Tabelle 31 im Anhang h zusammengestellt. Der Monitorfaktor erhält zum Zeitpunkt der Kalibrierung den Wert 1,000. Um den Monitorfaktor für den Zeitpunkt der Quantifizierung zu berechnen, müssen die integralen Intensitäten aus den tagaktuellen Messungen des Siliciumplättchens ermittelt werden. Für jede Reflexlage werden die Mittelwerte aus den integralen Intensitäten für die Berechnung des neuen Monitorfaktors dargestellt verwendet (siehe Formel 28). Aus den Korrekturfaktoren wird anschließend der Mittelwert gebildet, welcher für die Quantifizierung herangezogen wird.

$$F_M = \frac{I_{Si,i,Kalibrierung}}{I_{Si,i}} \quad (28)$$

$I_{Si,i,Kalibrierung}$ = Integrale Intensität des Reflex i des Si zum Zeitpunkt der Kalibrierung in cts·°2θ

$I_{Si,i}$ = Integrale Intensität des Reflex i des Si zum Zeitpunkt der Quantifizierung der Probe in cts·°2θ

Die Korrektur der integralen Intensitäten ist nur für die Quantifizierung mittels externer Kalibrierung von Bedeutung. Im Anhang h sind die ermittelten Monitorfaktoren der einzelnen Versuche zusammengestellt (Tabelle 32 und Tabelle 33).

Die berechneten Wiederfindungsraten für die verschiedenen Quarzbelegungen sind in Abbildung 52 im Anhang h aufgetragen. Die Quantifizierung erfüllt die gesetzten Anforderungen an die Wiederfindungsrate im Bereich von 90 und 110 % bei allen Reflexlagen. Vor allem die Quantifizierung bei 24,3 °2θ führte zu einer sehr guten Übereinstimmung mit der Zielgröße von 100 %. Die Quantifizierung bei 31,0 °2θ weicht in geringem Maße ab, erfüllt aber dennoch die

gesetzten Vorgaben. Die Auswertung der Reflexlage bei $59,0^\circ 2\theta$ zeigt die größten Abweichungen. Dies ist auch zu erwarten, da diese Reflexlage die geringste Intensität bietet und daher fehleranfälliger bezüglich der manuellen Ermittlung der integralen Intensitäten ist. Auch ist für die Reflexlage von $59,0^\circ 2\theta$ bei einer Belegung von 0,080 mg die Nachweisgrenze erreicht, weshalb (trotz der guten Ergebnisse) die ermittelte Wiederfindungsrate nur eingeschränkt quantifiziert werden kann.

Die Quantifizierung mittels externer Kalibrierung wurde ebenfalls an Realproben getestet. Die Auswertung erfolgte analog zur zuvor dargestellten Vorgehensweise im Rahmen der Wiederfindung. Die berechneten Massenanteile wurden mit dem Erwartungswert (= 100 %) abgeglichen und die Abweichungen vom Erwartungswert berechnet. In Abbildung 54 bis Abbildung 56 im Anhang h sind die erhaltenen Werte für die Hauptreflexlage des Quarzse aufgetragen. Bei der Auswertung des Quarzreflexes bei $24,3^\circ 2\theta$ wurden vor allem bei geringeren Belegungen tendenziell etwas zu hohe Werte berechnet. Bei einer Belegung von 0,080 mg Quarz wurde ein maximaler Überbefund von +9,4 % (relativ) bei Ferrosilicium ermittelt. Der maximale Unterbefund von -3,6 % (relativ) wurde bei einer Quarzbelegung von 0,320 mg für Chromit berechnet. Für den Hauptreflex bei $31,0^\circ 2\theta$ zeigen sich ähnliche Tendenzen. Ein maximaler Unterbefund von -8,6 % wurde ebenfalls bei einer Belegung mit 0,320 mg Quarz für das Chromit bestimmt. Eine Überbewertung erfolgte mit maximal + 11,0 % bei einer Quarzbelegung von 0,080 mg in Kombination mit dem Ferrosilicium. Anders gestaltet sich eine Quantifizierung anhand der Reflexlage von Quarz bei $59,0^\circ 2\theta$. Die berechneten Quarzgehalte streuen wesentlich stärker und für das Ferrosilicium als Matrix scheint die Quantifizierung offenkundig gar nicht umsetzbar. Die Ursache wird aus einer Gegenüberstellung der Diffraktogramme der Realproben ersichtlich (siehe Abbildung 53 im Anhang h). Zusätzlich enthält die Darstellung das Diffraktogramm aus der Analyse eines nur mit 0,320 mg Quarz belegten Silbermembranfilters. Im Diffraktogramm des Ferrosiliciums ist eine deutliche Störung links neben der Reflexlage des Quarzes zu erkennen, welche durch das Ferrosilicium verursacht wird. Diese Störung hat einen so immensen Einfluss, dass Unterbefunde von bis zu -6,6 % (absolut, -27,4 % relativ) bei einer Quarzbelegung von 0,320 mg ermittelt wurden.

4.3.2 Interner Standard

Zunächst wurden die Referenzintensitätsverhältnissfaktoren (RIR) bzw. die Geradengleichungen für den Kalibrierkurvenansatz ermittelt. Anschließend wurden beide Ansätze zur Bestimmung der Wiederfindung und für die Quantifizierung in Realproben angewendet.

Die Wahl des internen Standards orientiert sich an den vorhandenen Reflexlagen und dem vorliegenden Massenschwächungskoeffizienten. Diese Kriterien schränken die in Frage kom-

menden Materialien stark ein. Um dahingehend abschätzen zu können wie stark sich der Massenschwächungskoeffizient des internen Standards auf die Quantifizierung auswirkt, wurden Versuche mit zwei internen Standards (Korund und Anatas) mit unterschiedlich großen Massenschwächungskoeffizienten (siehe Tabelle 2) durchgeführt. Auf die beobachteten Unterschiede wird im Kapitel 4.3.2.3 eingegangen.

Die für die Auswertung herangezogenen Reflexlagen sind in der Tabelle 13 zusammengestellt:

Tabelle 13: Für die Quantifizierung herangezogene Reflexlagen von Quarz, Korund und Anatas.

Quarz	Korund	Anatas
24,3 °2 θ	29,8 °2 θ	29,5 °2 θ
31,0 °2 θ	41,0 °2 θ	56,5 °2 θ

4.3.2.1 Dünnschichtpräparation

Um die Referenzintensitätsverhältnissfaktoren zu ermitteln, wurden die Silbermembranfilter mit unterschiedlichen Mengen Quarz und internem Standard belegt. Aus den daraus resultierenden Massenanteilen wurden, in Kombination mit den integralen Intensitäten, die RIR-Faktoren berechnet (analog zu Formel 10). Aus den berechneten Verhältnissfaktoren der unterschiedlichen Belegungen wurde für die jeweilige Reflexkombination der Mittelwert gebildet. Der Mittelwert entspricht dem RIR-Faktor welcher in Tabelle 34 im Anhang i für alle angewendeten Reflexkombinationen zu entnehmen ist.

Für die Umsetzung des Kalibrierkurvenansatzes wurden verschiedene Mengen Quarz mit einer konstant gehaltenen Menge internem Standard auf Silbermembranfilter überführt. Um die erhaltenen Daten gegeneinander auftragen zu können, mussten zunächst die Intensitäts- und Massenanteilsverhältnisse (analog zu Formel 12 und 13) berechnet werden. Die resultierenden Auftragungen und Anstiege der Geradengleichungen sind in Anhang i in Abbildung 57 und Abbildung 58 bzw. Tabelle 35 dargestellt.

Die Anwendung der beiden Quantifizierungsansätze wurde an Filter erprobt, die mit unterschiedlichen Quarzmengen und konstanten Mengen an internem Standard belegt und röntgendiffraktometrisch analysiert wurden. Die ermittelten integralen Intensitäten wurden anschließend über den RIR- und Kalibrierkurvenansatz ausgewertet (siehe Ausführungen dazu im Kapitel 2.4.2).

Die berechneten Wiederfindungsraten unter Verwendung des RIR-Ansatzes sind in der Abbildung 59 und Abbildung 60 für die verschiedenen internen Standards aufgetragen (siehe Anhang i). Für alle berechneten Werte konnten die gesetzten Kriterien an die Wiederfindung erfüllt werden. Bei geringeren Quarzbelegungen wurden tendenziell zu hohe Quarzgehalte ermittelt. Die größte Abweichung vom Erwartungswert mit -7,2 % (relativ) wurden bei der

Verwendung des Korunds als internem Standard beobachtet. Hierbei ist die Einbeziehung des Reflexes des Korunds bei $29,8^\circ 2\theta$ als kritisch zu betrachten, da dieser bei hohen Quarzgehalten durch den Hauptreflex des Quarzes bei $31^\circ 2\theta$ leicht beeinflusst und damit die Ermittlung der integralen Intensitäten erschwert wird (siehe Abbildung 63 im Anhang i).

Die Wiederfindungsraten aus der Anwendung des Kalibrierkurvenansatz sind ebenfalls im Anhang i aufgeführt (Abbildung 61 und Abbildung 62). Auch für die Quantifizierung unter Verwendung des Kalibrierkurvenansatzes konnten die gesetzten Anforderungen an die Wiederfindung erfüllt werden. Im Vergleich zum RIR-Ansatz konnten hier stärkere Abweichungen vom Erwartungswert (100 %) beobachtet werden, welche vor allem bei der Verwendung des Korunds zum Tragen kommen.

Für die Anwendung der Quantifizierung mittels internem Standard mit Realproben als Matrix, wurden verschiedene Mengen an Quarz zusammen mit einer konstanten Menge internem Standard und Realprobe auf Silbermembranfilter überführt. Die aus den Röntgendiffraktogrammen ermittelten integralen Intensitäten wurden für die Quantifizierung über den RIR- und Kalibrierkurvenansatz herangezogen.

Die berechneten relativen Quarzgehalte bei der Anwendung des RIR-Ansatzes sind für die verschiedenen Reflexkombinationen in Abbildung 64 bis Abbildung 71 im Anhang i dargestellt. Die Quantifizierung für Ferrosilicium in Kombination mit Anatas wurde nicht für die Reflexlage von $56,5^\circ 2\theta$ durchgeführt, da es in diesem Winkelbereich zu deutlichen Überlagerungen zwischen der Realprobe und dem internen Standard kommt (siehe Abbildung 72 Anhang i). Sowohl für den Korund als auch den Anatas wurde die gesetzte Anforderung an die Quantifizierung bei einem Teil der verwendeten Intensitätsverhältnisse erfüllt. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Quantifizierung mittels internem Standard unabhängig vom Massenschwächungskoeffizienten des Standardmaterials durchgeführt werden kann. Dennoch erwiesen sich einige Intensitätsverhältnisse als problematisch. Vor allem bei der Anwendung des Korunds als internem Standard, wurde die Quantifizierung anhand des Hauptreflexes von Quarz bei $31,0^\circ 2\theta$ so stark gestört, dass Abweichungen bis zu +50,9 % relativ zum Erwartungswert ermittelt wurden (siehe Abbildung 66 im Anhang i). Bezogen auf den theoretischen Quarzgehalt (5,5 %) entspricht diese Abweichung einem Überbefund von +2,2 %.

Analog zur vorherigen Vorgehensweise sind die Ergebnisse bei der Anwendung des Kalibrierkurvenansatzes für die verschiedenen Reflexkombinationen in Abbildung 73 bis Abbildung 80 im Anhang i zusammengestellt. Die Quantifizierung mit dem Kalibrierkurvenansatz konnte erfolgreich durchgeführt werden, da bei mindestens einem Intensitätsverhältnis die Spezifikation (maximal $\pm 10\%$ vom Erwartungswert), für alle Realproben erfüllt ist. Auch hier führen Überlagerungen von Reflexen zu einer stärkeren Abweichung bei den erhaltenen Ergebnissen. Besonders macht sich dies im Intensitätsverhältnis $31,0^\circ 2\theta$ zu $29,8^\circ 2\theta$ (Quarz zu Korund)

bemerkbar. Bei der Anwendung des Diamants als Matrix wurden Abweichungen bis zu -25,0 % (relativ) vom Erwartungswert berechnet, welche ebenfalls auf Reflexüberlagerungen zurückgeführt werden können. Absolut bedeutet dies einen Unterbefund von -1,3 % für einen theoretischen Quarzgehalt von 5,4 %.

4.3.2.2 *Dickschichtpräparation*

Analog zur Dünnschichtpräparation, wurden auch hier verschiedene Mischungen aus Quarz und internem Standard analysiert und daraus die RIR-Faktoren berechnet (siehe Tabelle 36 im Anhang i). Um den Kalibrierkurvenansatz auch für die Dickschichtpräparation umsetzen zu können, müssten verschiedene Mischungen aus Quarz und einem Verdünnungsmaterial hergestellt werden, welche in einem festgelegten Verhältnis mit internem Standard vermischt und analysiert würden. Im Rahmen dieser Thesis ist die Umsetzung des Kalibrierkurvenansatzes für die Dickschichtpräparation aufgrund des nicht zur Verfügung stehenden Verdünnungsmaterials nicht umsetzbar. Um dennoch eine erste Annäherung an eine Quantifizierung mittels Kalibrierkurvenansatz für die Dickschichtpräparation durchzuführen, wurden die Daten aus der Bestimmung der RIR-Werte herangezogen und daraus eine 3-Punkt-Kalibrierung erstellt (siehe Abbildung 81 und Abbildung 82 im Anhang i). Zu beachten ist an dieser Stelle, dass eine Anwendung im Rahmen der Wiederfindung und Quantifizierung in Realproben nur bedingt aussagekräftig ist, da die Quantifizierung außerhalb des kalibrierten Bereiches durchgeführt wird (Quarzanteile unter 33 %). Die resultierenden Anstiege der jeweiligen Geradengleichungen, welche für die Quantifizierung herangezogen wurden, sind in Tabelle 37 im Anhang i zusammengefasst.

Für die Bestimmung der Wiederfindung wurden verschiedene Mischungen aus Quarz und internem Standard analysiert (mit 5, 10 bzw. 20 Massen-% Quarz). Die Wiederfindungen über den RIR-Ansatz sind in Abbildung 83 und Abbildung 84 im Anhang i dargestellt. Die Wiederfindung konnte bei der Verwendung des Korunds als internen Standards nicht für alle Intensitätsverhältnisse erfüllt werden. Aufgrund der Überlappungen zwischen der Reflexlage des Korunds bei $29,8^\circ 2\theta$ und der des Quarzes bei $31,0^\circ 2\theta$, erweist sich die Ermittlung der integralen Intensitäten als entsprechend schwierig und führte tendenziell zu einer Überbewertung (siehe Abbildung 63 im Anhang i). Es wird deutlich, dass sich die Überlappungseffekte erwartungsgemäß bei der Dickschichtpräparation stärker auswirken, da hier mit einer wesentlich größeren Materialmenge gearbeitet wird und damit größere integrale Intensitäten einhergehen. Für die Anwendung mit Anatas als internem Standard, konnte dieser Überlappungseffekt nicht in dieser Ausprägung beobachtet werden und die Vorgaben an die Wiederfindung sind erfüllt. Die berechneten Wiederfindungsraten bei der Anwendung des Kalibrierkurvenansatzes sind in der Abbildung 85 und Abbildung 86 im Anhang i für den jeweiligen internen Standard dargestellt.

Es ist an dieser Stelle zu beachten, dass die hinterlegte Kalibrierung nicht den zu quantifizierenden Bereich abdeckt (Extrapolation in den niedrigen Bereich) und damit größerer Abweichungen zu erwarten sind. Bei der Quantifizierung unter Verwendung des Kalibrierkurvenansatzes werden analoge Tendenzen im Vergleich zum RIR-Ansatz erzielt. Dies ist nicht verwunderlich, da als Datengrundlage dieselben integralen Intensitäten herangezogen wurden. Auch hier gestaltet sich die Auswertung bei der Verwendung des Korundreflexes bei $29,8^\circ 2\theta$ aufgrund der auftretenden Überlappungen als problematisch. Die Abweichungen sind hier sogar stärker ausgeprägt und ein Hinweis dafür, dass die Quantifizierung nicht ausreichend durch die hinterlegte Kalibrierung abgesichert ist.

Die Ergebnisse aus der Quantifizierung über den RIR-Ansatz in Realproben mit einem Quarzgehalt von 5 % sind in der Abbildung 87 und Abbildung 88 im Anhang i dargestellt. Die Auswertung mittels RIR-Ansatz liefert bei allen Realproben eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Erwartungswert von 5 % Quarz (absolut). Die maximale Abweichung von diesem Wert beträgt bei der Anwendung mit Korund $\pm 0,5$ % und bei Anatas $\pm 0,4$ %.

Die Ergebnisse aus der Anwendung des Kalibrierkurvenansatzes sind in Abbildung 89 und Abbildung 90 im Anhang i für den entsprechend verwendeten internen Standard dargestellt. Die Auswertung mittels Kalibrierkurvenansatz führte zu systematischen Unterbefunden (maximal -54,0 % relativ). Bei der Anwendung des Korunds als auch Anatas als internen Standard, wurde eine maximale absolute Abweichung von -2,7 % bezogen auf einen Erwartungswert von 5,0 % ermittelt. Die gesetzten Anforderungen an die Quantifizierung in Realproben ist bei der Anwendung des Kalibrierkurvenansatzes nicht erfüllt. Die Ursache liegt hier jedoch wahrscheinlich in der Quantifizierung außerhalb des kalibrierten Bereiches.

4.3.2.3 Wahl des internen Standards

Aus den vorangegangenen Darstellungen zur Quantifizierung, haben sich vor allem die Überlagerungen zwischen den Reflexlagen des internen Standards mit denen des Quarzes und den Realproben als problematische herausgestellt. Bereits geringfügige Überlagerungen können schon zu größeren Abweichungen bei der Quantifizierung führen. Eine Quantifizierung ist demnach nur dann sinnvoll umsetzbar, wenn für den Quarz und den internen Standard mindestens eine Reflexlage komplett ungestört vorliegt. Aufgrund der Variabilität der in der Praxis vorkommenden Materialien kann dies nur dann realisiert werden, wenn nicht nur ein interner Standard zur Verfügung steht, sondern aus mehreren gewählt werden kann.

Als ein weiterer Einflussfaktor wurde bereits der Massenschwächungskoeffizient der verwendeten Materialien angeführt. Im Rahmen der Quantifizierung wurde deutlich, dass der Massenschwächungskoeffizient des internen Standards zunächst keinen großen Einfluss auf die Quantifizierung selbst hat. Nur durch eine Gegenüberstellung der tatsächlich erhaltenen

Diffraktogramme und integralen Intensitäten kann der Einfluss des Massenschwächungskoeffizienten sichtbar gemacht werden. In Abbildung 20 sind Diffraktogramme von belegten Silbermembranfiltern mit Quarz und internem Standard einander gegenübergestellt. Der mit Anatas belegte Filter lieferte ein Diffraktogramm (lila) mit einer leichten Untergrundanhebung. Um den Einfluss auf die Quarzbestimmung beurteilen zu können, wurden die integralen Intensitäten für die beiden Hauptreflexe des Quarzes in Tabelle 14 einander gegenübergestellt. Visuell sind die Unterschiede zwischen den Reflexausprägungen des Quarzes nicht deutlich zu erkennen. Bei einem Vergleich der erhaltenen integralen Intensitäten sind jedoch relevante Unterschiede festzustellen (etwa +30 % relativ bei der Verwendung des Anatases), welche aber nicht der zu erwartenden Tendenz entspricht, dass der Anatas zu einer stärkeren Schwächung des Quarzsignals beiträgt.

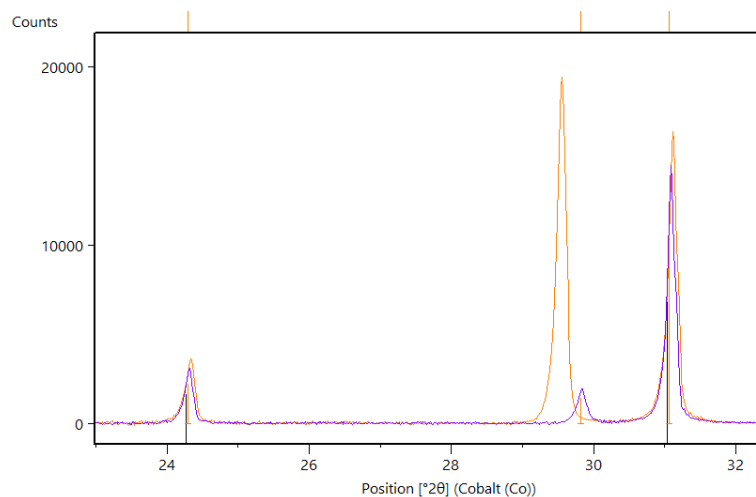


Abbildung 20: Überlagerung der erhaltenen Diffraktogramme mit 0,320 mg Quarz (schwarz markierte Reflexlagen) und 0,4 mg internem Standard (lila = Korund, orange = Anatas) für die Dünnschichtpräparation.

Tabelle 14: Zusammenfassung der integralen Intensitäten für die beiden Hauptreflexlagen des Quarzes bei der Anwendung der verschiedenen internen Standards im Rahmen der Dünnschichtpräparation.

	$I_{\text{Quarz},24,3}$ in cts·°2θ	$I_{\text{Quarz},31,0}$ in cts·°2θ
Korund	393,81	1671,33
Anatas	532,07	2126,13

In Abbildung 21 sind die erhaltenen Diffraktogramme für die Dickschichtmischungen mit 10 % Quarz in Kombination mit dem internen Standard einander gegenübergestellt. Bereits visuell sind hier deutliche Unterschiede bei der Ausprägung der Quarzreflexe zu erkennen, welche durch die Gegenüberstellung der ermittelten integralen Intensitäten bestätigt werden (siehe Tabelle 15).

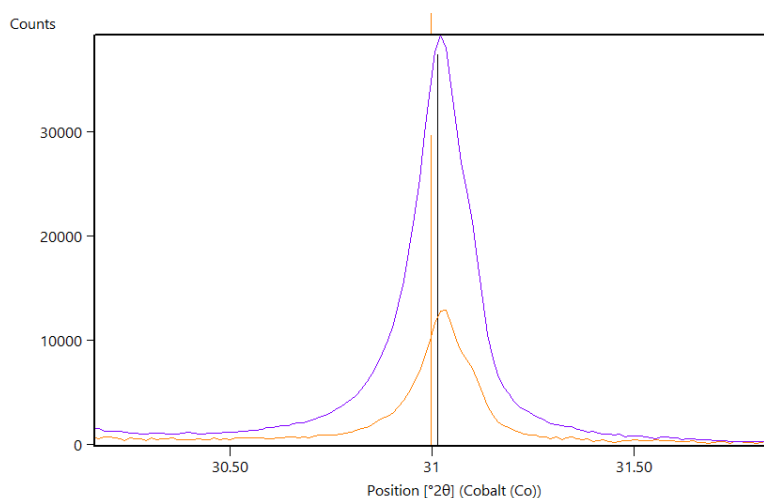


Abbildung 21: Überlagerung der erhaltenen Diffraktogramme mit 10 % Quarz und internem Standard (lila = Korund, orange = Anatas) für die Dickschichtpräparation bei der Hauptreflexlage des Quarzes von 31,0 °2θ.

Tabelle 15: Zusammenfassung der integralen Intensitäten für die beiden Hauptreflexlagen des Quarzes bei der Anwendung der verschiedenen internen Standards im Rahmen der Dickschichtpräparation.

	$I_{\text{Quarz},24,3}$ in cts·°2θ	$I_{\text{Quarz},31,0}$ in cts·°2θ
Korund	1161,23	5860,13
Anatas	360,39	1802,82

Um die Unterschiede zwischen der Dünn- und Dickschichtpräparation zu verdeutlichen, wurden die integralen Intensitäten der Quarzreflexe jeweils zueinander ins Verhältnis gesetzt und miteinander verglichen ($I_{\text{Quarz},\text{Korund}}/I_{\text{Quarz},\text{Anatas}}$). Für die Dünnschichtpräparation wurde ein Faktor von etwa 0,75 ermittelt, für die Dickschichtpräparation lag dieser bei circa 3,2 und bestätigt damit den durch die Massenschwächung erwarteten Effekt.. Aufgrund der starken Unterschiede wird deutlich, dass der Einfluss des Massenschwächungskoeffizienten erst bei der Anwendung der Dickschichtpräparation signifikant zum Tragen kommt. Kritisch wird dieser Aspekt, wenn der zu quantifizierende Analyt in so geringen Mengen vorliegt, dass das Signal durch den internen Standard so abgeschwächt wird, dass der Analyt nicht mehr nachweisbar ist.

4.3.3 Standardaddition

Im Gegensatz zur Quantifizierung mittels externem oder internem Standard, ist bei der Durchführung einer Standardaddition keine Vorarbeit im Rahmen einer Kalibrierung oder der Ermittlung eines Verhältnissfaktors notwendig. Lediglich eine erste orientierende Messung der Ausgangssubstanz wird benötigt, um die zu addierende Menge in etwa abschätzen zu können. Da die Gehalte aller Proben bereits bekannt waren, wurde der erste orientierende Schritt

ausgelassen. Die Quantifizierung mittels Standardaddition wurde sowohl für die Dünnschicht- als auch Dickschichtpräparation durchgeführt.

4.3.3.1 Dünnschichtpräparation

Die für die Auswertung verwendeten Daten stammen aus der Quantifizierung von Quarz in Realproben mittels externer Kalibrierung. Die Filter mit der geringsten Quarzbelegung von 0,080 mg wurden als (unbekannter) Anfangsgehalt angenommen ($= P_0$). Die mit 0,160 mg und 0,320 mg Quarz belegten Filter entsprechen den aufgestockten Proben (P_1 und P_2). Durch eine Zugabe von 1,0 mg Realprobe als Matrix ergibt sich für P_0 ein (prozentualer) Massenanteil für Quarz von 0,074 (bzw. 7,4 %). Um den Massenanteil für die Aufstockung zu berechnen, muss die Ausgangsmenge von 0,080 mg Quarz von der zugegebenen Menge abgezogen werden. Für P_1 ergibt sich deshalb eine fiktive Quarzzugabe von 0,080 mg und für P_2 0,240 mg. Unter Verwendung der Formel 16 ergibt sich daraus ein Massenanteil von 0,069 für P_1 und 0,182 für P_2 . Durch Auftragung der Massenanteile ($P_0 = 0$, $P_1 = 0,069$ und $P_2 = 0,182$) und der zugehörigen integralen Intensitäten ergeben sich für die Reflexlage bei $24,3^\circ 2\theta$ und $31,0^\circ 2\theta$ die in Abbildung 91 und Abbildung 92 (siehe Anhang j) dargestellten Diagramme. Unter Verwendung der Parameter der resultierenden Geradengleichungen ($a_{\text{Quarz},i}$ und $b_{\text{Quarz},i}$) lassen sich die (prozentualen) Massenanteile x_{Quarz} (X_{Quarz}) berechnen (Formel 18). Die abgeleiteten Parameter und daraus berechneten Anteile sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Zusammenstellung der Parameter der Geradengleichungen für die Quantifizierung mittels Standardaddition bei Dünnschichtpräparaten und die daraus resultierenden (prozentualen) Massenanteile für Quarz.

	Chromit		Diamant		Ferrosilicium	
	24,3 °2θ	31,0 °2θ	24,3 °2θ	31,0 °2θ	24,3 °2θ	31,0 °2θ
$a_{\text{Quarz},i}$	1601,80	6692,71	1599,69	6876,38	1690,35	7108,59
$b_{\text{Quarz},i}$	110,88	458,17	112,78	460,46	115,38	474,98
x_{Quarz}	0,069	0,068	0,071	0,067	0,068	0,067
X_{Quarz} in %	6,9	6,8	7,1	6,7	6,8	6,7

In Abbildung 93 im Anhang j sind die auf den Erwartungswert bezogenen Abweichungen für die verschiedenen Reflexlagen und Realproben dargestellt. Für alle Realproben wurden geringe Unterbefunde ermittelt. Die maximale Abweichung (absolut) vom theoretischen Quarzgehalt von 7,4 % liegt bei -0,7 %. Die gesetzten Anforderungen sind demnach für alle Materialien erfüllt.

4.3.3.2 Dickschichtpräparation

Die Ausgangsmischungen der Realproben (P_0) enthielten einen Quarzgehalt von 5,0 %. Ein Teil dieser Ausgangsmischung wurde mit Quarz aufgestockt, so dass der Anteil der zugegebenen Quarzmenge für die 1. Mischung einen Massenanteil von 0,024 ($= P_1$) und für die 2. Mischung einen Massenanteil von 0,048 ($= P_2$) ergibt. Analog zur Dünnschichtpräparation wurden die ermittelten integralen Intensitäten in Abhängigkeit des Massenanteils aufgetragen und die erhaltenen Parameter für die Quantifizierung herangezogen (siehe Abbildung 94 und Abbildung 95 im Anhang j). Die Parameter $a_{\text{Quarz},i}$ und $b_{\text{Quarz},i}$ und (prozentualen) Massenanteile x_{Quarz} (X_{Quarz}) sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17: Zusammenstellung der Parameter der Geradengleichungen für die Quantifizierung mittels Standardaddition bei Dickschichtpräparaten und die daraus resultierenden (prozentualen) Massenanteile für Quarz.

	Chromit		Diamant		Ferrosilicium	
	24,3 °2 θ	31,0 °2 θ	24,3 °2 θ	31,0 °2 θ	24,3 °2 θ	31,0 °2 θ
$a_{\text{Quarz},i}$	5472,90	24202,08	35652,19	179806,46	6837,33	33736,51
$b_{\text{Quarz},i}$	269,34	1165,17	3032,25	15786,36	369,32	1847,18
x_{Quarz}	0,049	0,048	0,085	0,088	0,054	0,052
X_{Quarz} in %	4,9	4,8	8,5	8,8	5,4	5,2

In Abbildung 96 im Anhang j sind die Abweichungen vom Erwartungswert dargestellt. Für die Realproben Chromit und Ferrosilicium wurden nur geringe Abweichungen von maximal 0,4 % (absolut) vom theoretischen Quarzgehalt von 5,0 % ermittelt. Der Diamant führt dagegen zur Überbewertung von bis zu +3,8 % (absolut). Dieser Effekt ist bereits in den Auftragungen in Abbildung 94 und Abbildung 95 (Anhang j) deutlich zu erkennen. Die ermittelten Geraden für die Quarzmessungen liegen für den Diamanten deutlich über denen für Chromit und Ferrosilicium, da hier offensichtlich der Einfluss des sehr niedrigen Massenschwächungskoeffizienten zum Tragen kommt. Die gesetzten Anforderungen an die Quantifizierung in Realproben sind hier nur für die Materialien Chromit und Ferrosilicium erfüllt. Die errechneten Quarzgehalte in einer Mischung mit Diamant erreichen relativ zum Erwartungswert eine Abweichung von bis zu +75,6 %.

5 Diskussion der Ergebnisse und Fazit

5.1 Probenpräparation

Die Zerkleinerung und Bewertung der Materialien konnte erfolgreich angewendet werden. Die Korngrößenverteilung des Quarzes zeigte einen etwas zu großen Oberkornanteil, welcher über eine optimierte Zerkleinerung beseitigt werden könnte. Hierfür müssten weitere Anpassungen bei der Mahlung erfolgen um die angestrebte Korngrößenverteilung mit möglichst geringem Mahlaufwand und damit einhergehendem geringerem Abrieb aus dem Mahlwerkzeug zu erhalten. Die Materialien wurde neben der Phasenkontrastmikroskopie zusätzlich auch mittels Lasergranulometrie, Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie bewertet. Die Anwendung der verschiedene Verfahren lieferte sich ergänzende Ergebnisse. Die gesetzten Ziele an die Probenvorbehandlung, hier speziell die Korngrößenverteilung und Reinheit, wurden damit hinreichend für alle verwendeten Materialien belegt. Aufgrund der eigenen Erfahrungen ist der Aufarbeitung der Proben, speziell der Mahlung, wegen der möglichen Fehlereinflüsse besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Die Anwendung der Dünnschichtpräparation stellt die Standardaufarbeitung am IFA dar und bedurfte keiner weiteren Anpassung. Wichtig bei dieser Präparationstechnik ist die visuelle Überprüfung der Filtrationsfläche, da sich Inhomogenitäten deutlich auf die integralen Intensitäten auswirken würden und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse signifikant verschlechtern. Vor allem der Filtrationsschritt birgt ein großes Fehlerpotential. Zurückbleibende Probenanhaftungen im Porzellantiegel bei einer zu langen Behandlung im Ultraschallbad führen dazu, dass keine quantitative Überführung möglich ist. Auch während der Filtration selbst kann durch ein Nachspülen des Filtrationsaufsatzes kurz vor dem Ende der Filtration oder auch danach dazu führen, dass der ausgebildete Filterkuchen aufgewirbelt und damit eine inhomogene Belegung erzeugt wird.

Die Dickschichtpräparation wurde bisher am IFA nicht durchgeführt und konnte erfolgreich angewendet werden. Eine Anpressung des Materials durch eine Verwendung einer hydraulischen Presse hat sich als nicht praktikabel erwiesen, da diese zu einer Beschädigung der Probenhalter führte. Die dadurch notwendige manuelle Verdichtung im Probenhalter führte jedoch zum gewünschten Ergebnis. Durch eine visuelle Überprüfung mit streifendem Licht unter dem Stereomikroskop können Unebenheiten an der Präparatoberfläche erkannt werden. Die beobachteten Unebenheiten führten lediglich zu einer Reflexverschiebung, welche keinen signifikanten Einfluss auf die integralen Intensitäten hat, so dass minimale Höhenfehler im Präparat vernachlässigt werden können.

5.2 Einflussfaktoren bei der Quantifizierung von Reflexlagen

Bei der Anwendung der Dünnschichtpräparation konnten minimale Verschiebungen in den Reflexlagen beobachtet werden (Displacement), welche vor allem auf Aufwölbungseffekte des Silbermembranfilters im Probenhalter zurückzuführen sind. Der Präparathöhenfehler tritt dagegen bei der Dickschichtpräparation nur in einem wesentlich geringeren Ausmaß auf.

Durch einen Vergleich der Diffraktogramme vor und nach der Belegung der Silbermembranfilter wurde deutlich, dass die verwendeten Materialien einen unterschiedlich großen Einfluss auf den Untergrundverlauf des Dünnschichtpräparates besitzen. Die Gegenüberstellung der Diffraktogramme der nicht belegten Filter zeigte ein sehr homogenes und vergleichbares Bild im Untergrundverlauf. Lediglich die integralen Intensitäten der Silberreflexe variierten zum Teil deutlich (herstellungsbedingt). Eine Abschätzung der Einflüsse der Massenschwächung kann auch über die Veränderung der integralen Intensitäten der Silberreflexe erfolgen und war bereits Gegenstand einer zuvor angefertigten Abschlussarbeit^[15]. Diese Art der Intensitätskorrektur wurde für die durchgeführten Versuche nicht angewendet, da dies zeitlich nicht umsetzbar war.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Materialien führten zu stark unterschiedlichen Untergrundverläufen in den Diffraktogrammen der damit belegten Silbermembranfilter. Vor allem der Chromit führte zu einer deutlichen Untergrundanhebung. Auch der Anatas zeigte diesen Effekt, aber in einem geringeren Ausmaß.

Für die Dickschichtpräparation ist bezogen auf die Untergrundanhebung nur ein Vergleich mit reinem Quarz möglich. Eine Gegenüberstellung der Realproben zum Quarz zeigt eine deutliche Untergrundanhebung für alle verwendeten Realproben. Die Höhe des Untergrundverlaufs folgt hierbei nicht der Systematik der zugrundeliegenden Massenschwächungskoeffizienten, was ein deutlicher Hinweis auf weitere auftretende Wechselwirkungen zwischen der Röntgenstrahlung und den verwendeten Materialien ist. Auch das Profil des Untergrundverlaufs ist stark vom verwendeten Material abhängig (siehe Abbildung 22). Der Untergrundverlauf des Chromits unterscheidet sich deutlich von dem des Diamants und Ferrosiliciums. Durch Streuungs- und Fluoreszenzeffekte kann eine materialbezogene Untergrundanhebung erklärt werden. Daneben zeigt sich bei der Dickschichtpräparation noch ein weiterer Einfluss auf die integralen Intensitäten des Analyten. Der deutliche Absorptionseffekt wurde bereits aus der Anwendung von Korund bzw. Anatas als internem Standard ersichtlich. Die integralen Intensitäten des Quarzes waren signifikant geringer bei der Verwendung des Anatas als internem Standard, welcher den deutlich größeren Massenschwächungskoeffizienten im Vergleich zum Korund besitzt.

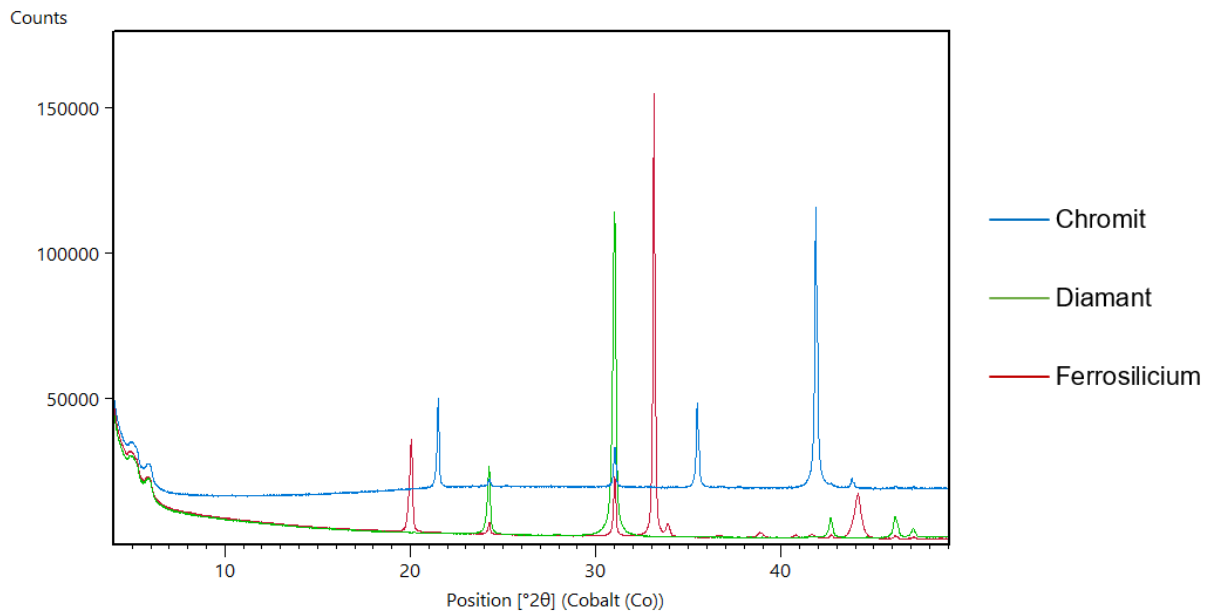


Abbildung 22: Überlagerung der Diffraktogramme der Realproben mit 10 % Quarz für die Dickschichtpräparation. Auffällig sind die unterschiedlichen Untergrundverläufe.

Bezogen auf die Realproben wurde der Einfluss des Massenschwächungskoeffizienten ebenfalls deutlich. In Abbildung 23 sind die Diffraktogramme der Realproben mit je 10 % Quarzgehalt aus der Quantifizierung mittels Standardaddition einander gegenübergestellt.

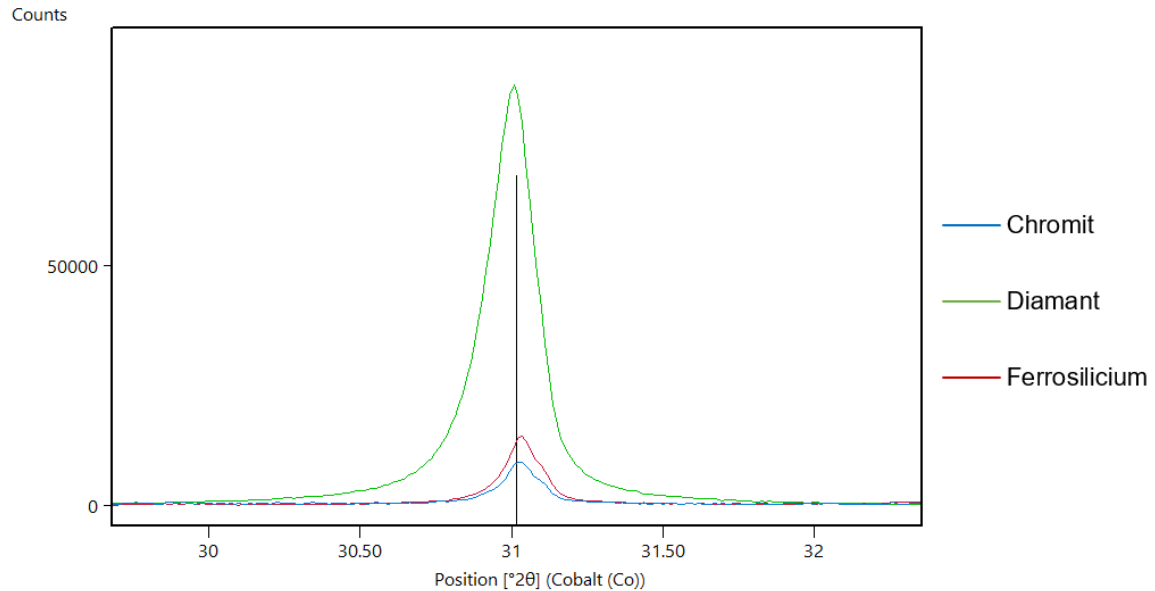


Abbildung 23: Überlagerung der Diffraktogramme der Realproben an der Reflexlage des Quarzes von 31,0 °2θ mit einem Gehalt von ca. 10 % Quarz für die Dickschichtpräparation.

Bereits bei der visuellen Beurteilung wird klar, dass die resultierende integrale Intensität des Quarzes in der Diamantmischung, im Vergleich zu den Mischungen mit Chromit und Ferrosilicium, wesentlich größer sein muss. In Tabelle 18 sind die ermittelten integralen Intensitäten

des Quarzes bei einer Reflexlage von $31,0^\circ 2\theta$ in den verschiedenen Mischungen und die daraus abgeleiteten Verhältnisse zusammengestellt.

Tabelle 18: Zusammenstellung der integralen Intensitäten für die Reflexlage von Quarz bei $31,0^\circ 2\theta$ aus den Diffraktogrammen der Realproben mit etwa 10 % Quarzgehalt für die Dickschichtpräparation.

	Chromit	Diamant	Ferrosilicum
$I_{\text{Quarz},31,0}$ in cts$\cdot^\circ 2\theta$	2312,83	24161,35	3453,55
Verhältnis	1	10,4	1,5

Bezogen auf die zugrundeliegenden Massenschwächungskoeffizienten, ist für Chromit der stärkste Absorptionseffekt zu erwarten ($158,6 \text{ cm}^2/\text{g}$). Dies spiegelt sich in den ermittelten Verhältnisfaktoren wieder. Das Ferrosilicum dagegen weist einen Massenschwächungskoeffizienten von $74,4 \text{ cm}^2/\text{g}$ auf und schwächt damit die Röntgenstrahlung weniger stark als das Chromit. Der Diamant verfügt dagegen über einen sehr niedrigen Massenschwächungskoeffizienten von $5,9 \text{ cm}^2/\text{g}$, welcher damit deutlich geringer ist als der des Quarzes mit $53,8 \text{ cm}^2/\text{g}$. Durch die nur sehr geringe Absorption des Diamants zeigt der Quarz eine signifikant größere integrale Intensität und damit eine scheinbare „Verstärkung“. Dieser Effekt spiegelt sich ebenfalls in den berechneten Verhältnisfaktoren wieder. Die Tendenz der Absorptions- bzw. Verstärkungseffekte waren aufgrund der vorliegenden Massenschwächungskoeffizienten zu erwarten, beim Diamant ist dieser aufgrund der großen Unterschiede besonders stark ausgeprägt.

Es können verschiedene materialbezogene Faktoren zur Untergrundanhebung beitragen. Neben auftretender Fluoreszenzerscheinungen können auch verschiedene Streuungseffekte ihren Beitrag leisten.

Ein weiterer wichtiger Punkt für die Bewertung der Ergebnisse ist die Abschätzung der Reproduzierbarkeit. Eine Zusammenstellung der ermittelten Abweichungen ist Tabelle 19 zu entnehmen.

Durch einen Vergleich von 5 gleichartig präparierten Silbermembranfiltern erfolgte eine Abschätzung zur präparativen Reproduzierbarkeit für die Dünnschichtpräparation. Im ausgewählten Beispiel betrug diese maximal 1,6 %, wobei zu beachten ist, dass die Auswertung in einem Bereich sehr kleiner integraler Intensitäten von ca. $400 \text{ cts}\cdot^\circ 2\theta$ erfolgte. Ergänzend wurde auch die Reproduzierbarkeit der röntgendiffraktometrischen Analyse betrachtet. Hierfür wurde mehrere belegte Silbermembranfilter dreimal analysiert. Die Gegenüberstellung der erhaltenen Diffraktogramme wies visuell kaum einen Unterschied auf. Aus den erhaltenen integralen Intensitäten des Quarzes wurden jedoch Abweichungen von maximal 1,3 % ermittelt. Unter Einbeziehung aller gleichartig hergestellten Silbermembranfilter über alle durchgeführten Analysen ergab eine Gesamtabweichung von 2,7 %. Die Abweichung zwischen den verschiedenen Präparaten lieferte jedoch mit bis zu 4,2 % eine vergleichsweise hohe Abweichung,

welche mit der bereits ermittelten präparativen Reproduzierbarkeit im Widerspruch steht. Es stellt sich an dieser Stelle die Frage, weshalb diese Unterschiede zustande kommen. Durch eine genauere Betrachtung des Auswertevorgehens kann auch die analytische Reproduzierbarkeit abgeleitet werden. In diesem Zusammenhang wurde dasselbe Filter mehrmals ausgewertet und eine Abweichung im Auswertevorgang von bis zu 7,5 % ermittelt.

Tabelle 19: Gegenüberstellung der Reproduzierbarkeit für die Präparation, Analyse und Auswertung für die Dünn- und Dickschichtpräparation.

	Reproduzierbarkeit		
	Präparation	Analysen	Auswertung
Dünnschicht	5 Präparate 1,6 % (400 cts·°2θ)	3 Präparate, je 3 Analysen Analysen: 1,3 % Präparate: max. 4,2 % Gesamt: 2,7 % (ca. 460 cts·°2θ)	1 Präparat, 4 Auswertungen 7,5 % (90 cts·°2θ)
Dickschicht	5 Präparate 0,4 % (20000 cts·°2θ)	4 Präparate, je 3 Analysen Analysen: 1,4 % Präparate: max. 2,1 % Gesamt: 1,8 % (ca. 480 cts·°2θ)	

Auch für die Dickschichtpräparation erfolgte eine Abschätzung der Reproduzierbarkeit der verschiedenen Einflussfaktoren. Die präparative Reproduzierbarkeit wurde über den Vergleich von fünf gleichartigen Präparaten abgeleitet. Eine Überlagerung der erhaltenen Diffraktogramme wies lediglich bei einem der Präparate eine Verschiebung der Reflexlage auf, welche auf einen Höhenversatz im Präparat zurückzuführen ist. Die Abweichung zwischen den integralen Intensitäten beläuft sich auf 0,4 % und ist damit offenbar besser als für die Dünnschichtpräparation. Zu beachten ist an dieser Stelle, dass die herangezogenen integralen Intensitäten bei etwa 20000 cts·°2θ lagen und diese damit weniger anfällig für Variationen in den integralen Intensitäten sind. Die Reproduzierbarkeit der röntgendiffraktometrischen Bestimmung wurde durch die dreimalige Analyse von vier gleichartigen Präparaten ermittelt. Die maximale Abweichung zwischen den jeweiligen Analysen betrug 1,4 % und entspricht damit der Größenordnung für die Dünnschichtpräparation. Die maximale Abweichung zwischen den verschiedenen Präparaten lag hier bei etwa 2,1 %. Die Gesamtabweichung für die dreimalige Analyse von vier Präparaten betrug im angewendeten Beispiel etwa 1,7 %.

Diese Ergebnisse machen deutlich, dass vor allem die Anwendung der gerätespezifischen Software im Rahmen der Auswertung auf verschiedene Einflussfaktoren hin untersucht

werden muss (z.B. Untergrundverlauf, Fittingoptionen). Eine Optimierung der Abläufe der Softwarenutzung durch den Anwender ist ein wesentlicher Faktor bei der Reduzierung der Streuung der Ergebnisse.

Aus den zuvor ausgeführten Darstellungen wird deutlich, dass vor allem die Art der Auswertung einen signifikanten Einfluss auf die erhaltenen integralen Intensitäten hat und die Unterschiede in der präparativen Reproduzierbarkeit erklärt. Da im Rahmen der Quantifizierung zum Teil auf alte Datensätze zurückgegriffen wird (z.B. Kalibrierfaktoren aus der externen Kalibrierung), sollte die Ermittlung durch dieselbe Person erfolgen um diesen Fehlereinfluss so gering wie möglich zu halten.

5.3 Quantifizierung

Eine Quantifizierung mittels externem Standard konnte für die Anwendung der Dünnschichtpräparation erfolgreich angewendet werden. Die erhaltenen Kalibriergeraden für die drei Hauptreflexlagen des Quarzes lieferten jeweils einen Korrelationskoeffizienten (R^2) von $> 0,9$ und erfüllen damit die Anforderungen an eine lineare Funktion. Für die Reflexlagen des Quarzes bei $24,3^\circ 2\theta$ und $59,0^\circ 2\theta$ konnte jeweils die Nachweisgrenzen aus dem Verhältnis zwischen der Signalthöhe und dem Untergrundrauschen abgeleitet werden. Um dies auch für den Hauptreflex bei $31,0^\circ 2\theta$ valide umsetzen zu können, müsste eine Kalibrierung mit geringeren Quarzmengen durchgeführt werden, was aufgrund des zeitlichen Rahmens nicht umgesetzt werden konnte. Eine Ableitung aus der vorhandenen Kalibriergerade ist an dieser Stelle nicht möglich, da diese deutlich oberhalb der Nachweisgrenze endet. Die im Rahmen der Qualitätskontrolle der im IFA etablierten Verfahren durchgeführten Ableitungen der Nachweisgrenzen aus Kalibrierfunktionen bestätigen jedoch die hier ermittelten Nachweisgrenzen. Die vorgegebenen Kriterien an die Wiederfindung wurden für alle drei Reflexlagen und Quarzmengen erfüllt. An dieser Stelle ist jedoch zu beachten, dass die Quantifizierung für die Reflexlagen bei $59,0^\circ 2\theta$ unterhalb der Nachweisgrenze erfolgte und damit nur bedingt aussagekräftig ist. Auch wenn die Anforderungen an die Wiederfindung erfüllt zu sein scheinen, ist die Quantifizierung an dieser Stelle unsicher. Die Quantifizierung in Realproben erfüllte für die Reflexlagen bei $24,3^\circ 2\theta$ und $31,0^\circ 2\theta$ die gesetzten Anforderungen von einer maximalen relativen Abweichung von 10 %. Tendenziell zeigte sich hier eine leichte Überbewertung. Die Auswertung der Reflexlage bei $59,0^\circ 2\theta$ zeigte im Vergleich zu den anderen Reflexlagen eine deutlichere Streuung in den Quarzgehalten. Die stärkste Auswirkung war für die Realprobe Ferrosilicium zu erkennen, welche auf deutliche Überlagerungen des Quarzes mit der Realprobe zurückzuführen sind. Die zum Teil starken Überbefunde bei der Quantifizierung im Chromit sind auf die Unterschreitung der Nachweisgrenze zurückzuführen. Bei einer Belegung von 0,320 mg sind die Anforderungen an die Nachweisgrenze geradeso erfüllt. Dies spricht dafür, dass ein hoher

Massenschwächungskoeffizient die Nachweisgrenze deutlich verschlechtern kann. Da die Signalintensität bei $59,0^\circ 2\theta$ sehr gering ist und eine Überlagerung mit Reflexen im Ferrosilicium aufgetreten sind, erfolgte die Quantifizierung über den internen Standard und die Standardaddition nur anhand der Reflexlagen bei $24,3^\circ 2\theta$ und $31,0^\circ 2\theta$.

Für die Quantifizierung mittels internem Standard wurde sowohl für die Dünn- als auch Dickschichtpräparation der RIR- und Kalibrierkurvenansatz angewendet. Alle Geradenaufragungen im Rahmen des Kalibrierkurvenansatzes lieferten einen linearen Korrelationskoeffizienten (R^2) von $> 0,9$. Die Anforderungen an eine lineare Funktion sind an dieser Stelle also für beide Präparationstechniken erfüllt. Bei der Auftragung für die Dickschichtpräparation ist jedoch zu beachten, dass es sich lediglich um eine 3-Punkt-Kalibrierung handelt und damit die Streuung weniger zum Tragen kommt.

Die Quantifizierung mittels internem Standard im Rahmen der Dünnschichtpräparation wurde zunächst über die Ermittlung der Wiederfindungsraten überprüft. Die Anwendung des RIR-Ansatzes lieferte für die beiden verwendeten Standardmaterialien bei kleinen Belegungen tendenziell etwas zu hohe Werte. Selbiges konnte für den Kalibrierkurvenansatz beobachtet werden. Die Quantifizierung über beide Ansätze zeigt bei der Verwendung des Korunds mit steigender Quarzbelegung eine Tendenz zur Unterbewertung. Besonders unter Einbeziehung des Reflexes von Korund bei $29,8^\circ 2\theta$ wurden die größten Unterbefunde ermittelt. Die Ursache liegt hier in der beginnenden Überlagerung zwischen dem Korund und Quarz. Bei der Anwendung des Anatases konnte diese Problematik nicht in der Ausprägung beobachtet werden. Die Ergebnisse aus der Quantifizierung in Realproben als Matrix erfüllten nur teilweise die gesetzten Anforderungen. Auch hier erwies sich die eben angeführte Überlagerung zwischen dem Quarz und Korund als sehr problematisch und führte zu einer deutlich stärkeren Variation in den berechneten Quarzgehalten. Die Quantifizierung in den Realproben über beide Ansätze lieferte Ergebnisse welche zum Teil die gesetzten Anforderungen erfüllten, jedoch aufgrund verschiedene Faktoren mehr oder weniger starke Streuungen aufwiesen. Neben der Nähe zur Nachweisgrenze, führten vor allem Reflexüberlagerungen zwischen dem Quarz, dem internen Standard, der Realprobe oder die Nähe zu Signalen des Silbermembranfilters zu einer stärkeren Variation in den erhaltenen integralen Intensitäten. Ein Vergleich zwischen dem RIR- und Kalibrierkurvenansatz für die Dünnschichtpräparation zeigt, dass über den Kalibrierkurvenansatz tendenziell geringere Quarzgehalte ermittelt werden. Dieser Effekt kommt bei der Einbeziehung des Quarzreflexes bei $31,0^\circ 2\theta$ und des Korundreflexes bei $29,8^\circ 2\theta$ signifikant zum Tragen. Bei der Auswertung über den RIR-Ansatz wurde eine maximale Überbewertung von bis zu $+50,9\%$ berechnet, eine Unterbewertung ist hier nicht erfolgt. Die Anwendung des Kalibrierkurvenansatz führte dagegen zu einer maximalen Unterbewertung von $-25,0\%$, wobei eine Überbewertung nicht die Obergrenze von 110% überstieg. Diese starke Variabilität zeigt

den deutlichen Einfluss von Reflexüberlagerungen bei der Verwendung eines internen Standards.

Die Quantifizierung mittels internem Standard für die Dickschichtpräparation wurde ebenfalls zunächst anhand der Ermittlung der Wiederfindung geprüft. Der bereits für die Dünnschichtpräparation ausgearbeitete Überlappungseffekt zwischen dem Quarz und dem Korund macht sich hier bereits im Rahmen der Wiederfindung deutlich bemerkbar. Die erreichten Wiederfindungen bei der Auswertung über den RIR- und Kalibrierkurvenansatz unter Verwendung des Korundreflex bei $29,8^\circ 2\theta$ lieferte vor allem bei Quarzgehalten von 5 bis 10 Massen-% relevante Überbefunde. Bei der Verwendung des Anatases wurden dagegen die gesetzten Grenzen für alle verwendeten Reflexkombinationen und Auswerteansätze erfüllt. Die Quantifizierung in Realproben wurde lediglich für einen Gehalt von 5 Massen-% durchgeführt. Über die Berechnung mit dem RIR-Ansatz wurden die gesetzten Grenzen für alle Reflexkombinationen und angewendeten Standardmaterialien erfüllt. Die Auswertung unter Verwendung des Korundreflex bei $41,0^\circ 2\theta$ lieferte etwas geringere Quarzgehalte als für den $29,8^\circ 2\theta$ -Reflex. Die Intensität des Reflexes bei $41,0^\circ 2\theta$ ist jedoch wesentlich geringer als die des Reflexes bei $29,8^\circ 2\theta$ und ist damit anfälliger für Fehler bei der Ermittlung der integralen Intensitäten. Die Quantifizierung über den Kalibrierkurvenansatz lieferte im Vergleich zum RIR-Ansatz deutliche Unterbefunde bei allen Realproben und Reflexkombinationen von mindestens -45 %. Eine Quantifizierung über den Kalibrierkurvenansatz ist an dieser Stelle also nicht möglich. Zurückzuführen ist dies auf eine Quantifizierung außerhalb des kalibrierten Bereichs.

Die Quantifizierung konnte unabhängig vom vorliegenden Massenschwächungskoeffizienten des internen Standards erfolgreich für beide Präparationstechniken angewendet werden. Ein hoher Massenschwächungskoeffizient des internen Standards sollte jedoch bei sehr geringen Quarzgehalten vermieden werden. Vor allem bei der Anwendung der Dickschichtpräparation kommt dieser Effekt zum Tragen, da hier die Menge an Material welches mit der Röntgenstrahlung wechselwirken kann wesentlich größer ist. Im Zusammenhang mit einem hohen Massenschwächungskoeffizienten kommt es zu dadurch zu einer deutlichen Verringerung der integralen Intensität des Quarzes. Im ungünstigsten Fall wird die integrale Intensität so stark abgeschwächt, dass die Anforderungen an die Nachweisgrenze nicht mehr erfüllt sind.

Auch die Standardaddition konnte für die Dünnschichtpräparation mit Realproben erfolgreich angewendet werden und lieferte eine gute Übereinstimmung zu den Erwartungswerten. Tendenziell wurden geringe Unterbefunde ermittelt, welche die gesetzten Kriterien jedoch erfüllten. Bei der Anwendung der Dickschichtpräparation machte sich vor allem der sehr geringe Massenschwächungskoeffizient des Diamanten bemerkbar. Hier wurden deutliche Überbefunde ermittelt. Für das Chromit und Ferrosilicium konnte kein signifikanter Einfluss der höheren Massenschwächungskoeffizienten beobachtet werden. Auch an dieser Stelle machte sich

der Massenschwächungskoeffizient lediglich bei der Anwendung der Dickschichtpräparation bemerkbar.

Der Massenschwächungskoeffizient der verwendeten Materialien wirkt sich bei der Dünnschichtpräparation nur in einem sehr geringen Maße bei den angewendeten Quantifizierungsverfahren aus. Lediglich bei der Anwendung der Dickschichtpräparation sind Einflüsse auf die integralen Intensitäten des Quarzes zu beobachten, welche im Rahmen der angewendeten Quantifizierungsverfahren nicht zum Tragen gekommen ist. Der größte Effekt dürfte bei einer Quantifizierung mittels externer Kalibrierung unter Anwendung der Dickschichtpräparation zu beobachten sein. Da diese aber nicht Gegenstand dieser Masterthesis war, kann dieser Effekt nicht abschließend dargestellt werden.

Die Verwendung der externen Kalibrierung für die Dünnschichtpräparation stellt ebenso wie die des internen Standards und der Standardaddition eine sehr gute und zuverlässige Quantifizierungsmethode dar. Eine Anwendung der Quantifizierung mittels internem Standard oder Standardaddition in der Routineanalytik kann durchaus Sinn machen, wenn beispielsweise die Ergebnisse aus den anhand der externen Kalibrierung ausgewerteten Reflexlagen keine gute Übereinstimmung liefern und diese nicht durch eine Reflexüberlappung erklärt werden können. Die Wahl des Alternativverfahren ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Bei sehr geringen Quarzgehalten kann ein Einfluss durch die Massenschwächung des internen Standards die Quantifizierung so verschlechtern, dass die Anforderungen an die Nachweisgrenze nicht erfüllt sind. Auch die vorliegenden Reflexlagen können gegen die Verwendung des internen Standards sprechen. Somit könnte die Standardaddition als Alternativmethode herangezogen werden. Diese ist jedoch deutlich anfälliger bezüglich der Massenschwächungskoeffizienten der Begleitkomponenten und sollte deshalb nur nachrangig herangezogen werden.

Bei der Etablierung der Methode des internen Standards als Routineverfahren wäre aufgrund der bisherigen Erfahrungen der RIR- dem Kalibrierkurvenansatz vorzuziehen, da ersterer wesentlich flexibler auf Proben mit unterschiedlichen Quarzgehalten anwendbar ist. Der Kalibrierkurvenansatz erfordert dagegen eine Kalibrierung für jeden Gehaltsbereich.

Die Anwendung der Quantifizierungsverfahren unter Verwendung der Dünnschichtpräparation lieferte valide Ergebnisse, so dass die Nutzung der Dickschicht aktuell keine Alternative zur Dünnschichtpräparation darstellt.

6 Ausblick

Im Rahmen weiterführender Arbeiten können verschiedene Aspekte betrachtet werden:

Die Durchführung des Kalibrierkurvenansatzes für die Quantifizierung mittels internem Standard für die Dickschichtpräparation sollte auf den zu quantifizierenden Bereich erweitert werden. Dies bedarf einer Verdünnungssubstanz ohne signifikanten Einfluss auf die integralen Intensitäten des Quarzes und des internen Standards.

Die Quantifizierung mittels internem Standard und Standardaddition für die Dickschichtpräparation wurde lediglich für einen Quarzgehalt von 5 % durchgeführt. Eine Anwendung mit 10 und 20 % Quarz würde die durchgeführten Arbeiten ergänzen. Zusätzlich ist eine Quantifizierung unter 5 % Quarz ebenfalls von Bedeutung, um die Nachweisgrenze des Quarzes für die Dickschichtpräparation abzuleiten und mit der Dünnschichtpräparation vergleichen zu können.

Ein weiterer Aspekt im Zusammenhang mit der Ermittlung der Nachweisgrenzen für die Dickschichtpräparation, könnte die Zugabe von Diamantpulver (oder andere möglichst reine Kohlenstoffmaterialien außer Graphit) zur quarzhaltigen Probe sein. Wie bereits dargestellt, führte der Diamant als Matrix zu einer signifikanten Reduzierung der probenbezogenen Massenschwächung der integralen Intensitäten. Dieser Effekt könnte für eine Verbesserung der Nachweisgrenze ausgenutzt werden. Zu beachten ist an dieser Stelle, dass nicht nur die Signale des Quarzes, sondern auch die der übrigen Begleitkomponenten verstärkt werden.

Wie im Rahmen dieser Arbeit bereits kurz umrissen, haben diverse Faktoren einen Einfluss auf die Ermittlung der integralen Intensitäten. In diesem Zusammenhang muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Fehlerabschätzung nur an einer geringen Anzahl an Präparaten und Messwerten durchgeführt wurde. Um diese statistisch korrekt bewerten zu können, müssten sowohl für die Dünn- als auch Dickschichtpräparation eine entsprechend ausreichende Anzahl gleichartiger Präparate erzeugt und diese mehrmals analysiert werden. Die anschließende Auswertung sollte dann parallel durch verschiedene Bearbeiter erfolgen, um den Einfluss der Auswertung und die damit einhergehenden Abweichungen besser bewerten zu können.

Die verschiedenen Quantifizierungsmethoden können ebenfalls auf ihre Anwendbarkeit für weitere Gefahrstoffe (z.B. Cristobalit) untersucht werden.

Weiterführende Arbeiten zur Ausprägung der Absorptionseffekte im Rahmen der Dickschichtpräparation könnten eine Abschätzung bezüglich vorliegender Massenschwächungskoeffizienten in Realproben ermöglichen. Hierfür müssten die Abhängigkeiten zwischen dem berechneten Massenschwächungskoeffizienten und dem ermittelten Analytsignal herausgearbeitet werden. Auch hierfür ist Verfügbarkeit eines Verdünnungsmaterials zwingend erforderlich.

Literatur

- [1] Rösler, H. J. (1979): Lehrbuch der Mineralogie, 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- [2] Okrusch, M.; Matthes, S. (2005): Mineralogie – Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- [3] Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (Hrsg.) (2006): Quarzexpositionen am Arbeitsplatz, BGIA-Report 8/2006, 249 S.
- [4] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. (2007): Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin
- [5] <https://www.dguv.de/staub-info/was-ist-staub/a-staub/index.jsp>, aufgerufen am 21.05.2021 13:45 Uhr
- [6] DIN EN 481 (1993): Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel, Ausgabe 1993-09
- [7] AGS (2006): TRGS 900 – Arbeitsplatzgrenzwerte, BArBI Heft 1/2006 S. 41 – 55, Fassung vom 30.03.2020
- [8] AGS (2005): TRGS 906 – Verzeichnis krebserzeugender Tätigkeiten oder Verfahren nach § 3 Abs. 2 Nr. 3 GefStoffV, zuletzt geändert: März 2007
- [9] AGS (2015): Begründung zum Beurteilungsmaßstab zu Quarz, Ausgabe Juli 2015
- [10] BKV (2020): Berufskrankheiten-Verordnung vom 31. Oktober 1997, BGBl. I S. 2623, zuletzt geändert am 12.06.2020
- [11] Mortimer, C. E.; Müller, U. (2003): Chemie – Das Basiswissen der Chemie, 8. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [12] Massa, W (2009): Kristallstrukturbestimmung, 6. Auflage, Vieweg + Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden
- [13] Allmann, R. (2003): Röntgenpulverdiffraktometrie – Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- [14] Ermrich, M., Oppen, D.: Einführung in die Röntgenbeugungsanalyse (XRD), PANalytical GmbH, Kassel
- [15] Pieper, Kai: Optimierung der Quarzanalytik mittels Röntgenbeugung durch Einbeziehung der spezifischen Massenabsorption der Begleitstäube realer Arbeitsplatzproben in die Kalibrierung, Masterthesis, Hochschule Bonn – Rhein – Sieg, 2018
- [16] Cammann, K. (2001): Instrumentelle analytische Chemie – Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin

- [17] Kellner, R.; Mermet, J. – M.; Otto, M.; Valcárcel, M.; Widmer, H.M. (2004): Analytical Chemistry – A Modern Approach to Analytical Science, 2. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [18] ISO 24095 (Entwurfsfassung aus 2020): Workplace air – Guidance for the measurement of respirable crystalline silica
- [19] Funk, W.; Dammann, V; Donnevert, G. (2005): Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, 2. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [20] Vogelgesang, J.; Hädrich, J. (1998): Limits of detection, identification and determination: a statistical approach for practitioners, Accreditation and Quality Assurance 3, 242-255
- [21] Quarzwerke GmbH: Stoffdaten – SIKRON® Quarz, Stand 10/15
- [22] Quarzwerke GmbH: Stoffdaten – SEPASIL® 1284, Stand 06/16
- [23] Stockmeier Chemie GmbH & Co.KG: Sicherheitsdatenblatt – Cotiox KA-100, Version Nr. 104, 13.02.2017
- [24] NIST (25.08.2021): X-Ray Mass Attenuation Coefficients, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>
- [25] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (Hrsg.) (2020): DGUV Information 213-582 – Verfahren zur Bestimmung von Quarz und Cristobalit, Berlin
- [26] ISO 16258-2 (2015): Workplace air – Analysis of respirable crystalline silica by X-ray diffraction – Part 2: Method by indirect analysis
- [27] ISO 15767 (2009): Workplace atmospheres – Controlling and characterizing uncertainty in weighing collected aerosols
- [28] Kromidas, S. (2008): Handbuch der Validierung in der Analytik, 3. Nachdruck, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim
- [29] DIN EN ISO 21832:2020-08: Luft am Arbeitsplatz – Metall und Metalloide in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren
- [30] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (Hrsg.) (2014): DGUV Information 213-546 – Analysenverfahren zur getrennten Bestimmung der Konzentrationen von lungengängigen anorganischen Fasern in Arbeitsbereichen – Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren, Berlin
- [31] BMA (Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung) (Hrsg.) (1998): Quarzstaublungenerkrankung (Silikose), Merkblatt zur Berufskrankheit Nr. 4101 der Anlage zur Berufskrankheiten-Verordnung, Bundesarbeitsblatt 4/1998, Berlin
- [32] BMA (Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung) (Hrsg.) (1998): Quarzstaublungenerkrankung in Verbindung mit aktiver Lungentuberkulose (Siliko-Tuberkulose), Merkblatt zur Berufskrankheit Nr. 4102 der Anlage zur Berufskrankheiten-Verordnung, Bundesarbeitsblatt 4/1998, Berlin

- [33] BMA (Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung) (Hrsg.) (2002): Lungenkrebs durch die Einwirkung von kristallinem Siliziumdioxid (SiO_2) bei nachgewiesener Quarzstaublungenerkrankung (Silikose oder Siliko-Tuberkulose), Merkblatt zur Berufskrankheit Nr. 4112 der Anlage zur Berufskrankheiten-Verordnung, Bundesarbeitsblatt 11/2002, Berlin
- [34] International Centre for Diffraction Data (1969): Powder Diffraction File, Alphabetical Indexes, Inorganic Phases, Sets 1-43, USA
- [35] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (Hrsg.) (2020): Grenzwertliste 2020 – Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz, IFA Report 5/2020, Berlin
- [36] Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Herfried, B.; Genzel, C. (2009): Moderne Röntgenbeugung – Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker, 2. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden
- [37] Mecchia, M.; Pretorius, C.; Mattenklott, M.; Incocciati (2013): X-Ray Absorption Effect in Aerosol Samples Collected on Filter Media, Silica and Associated Respirable Mineral Particles, ed. M. Harper and T. Lee, ASTM International, West Conshohocken
- [38] Alexander, L.; Klug, H. P. (1948): Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures, *Analytical Chemistry*, 20, 10, 886-889, American Chemical Society

Anhang

a. Theoretische Grundlagen

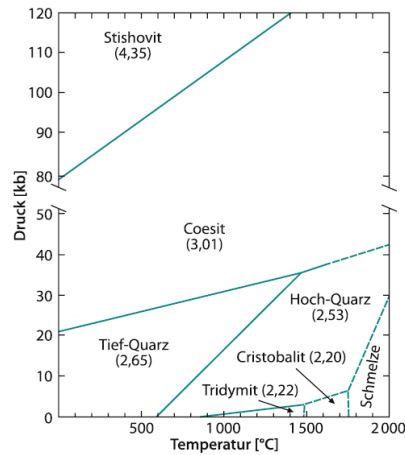


Abbildung 24: Stabilitätsdiagramm der verschiedenen SiO₂-Modifikationen.^[2]

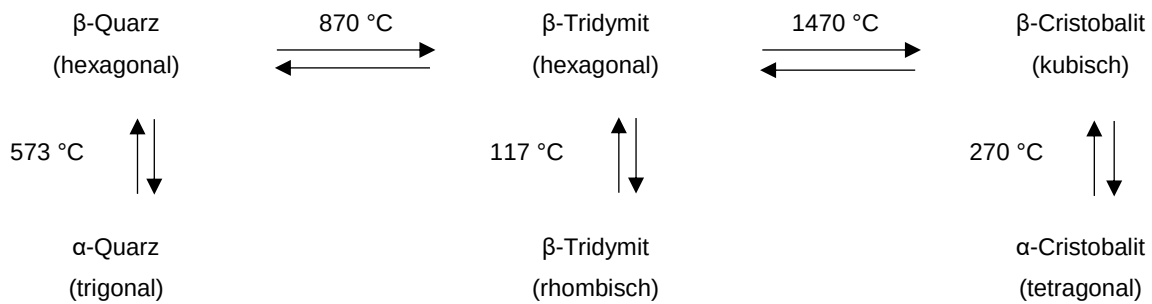


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Phasenübergänge der Modifikationen Quarz, Cristobalit und Tridymit.

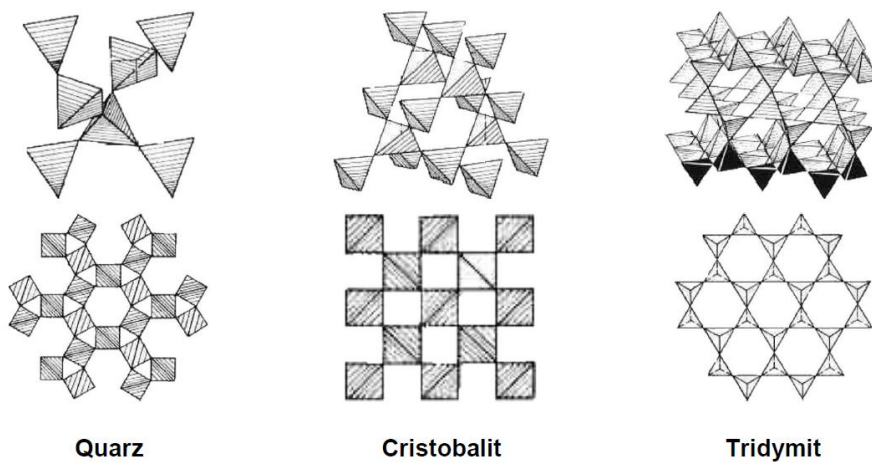


Abbildung 26: Verschiedene Darstellungen der Kristallstrukturen der Siliciumdioxidmodifikationen Quarz, Cristobalit und Tridymit anhand der Anordnung der SiO₄-Tetraeder.^[1]

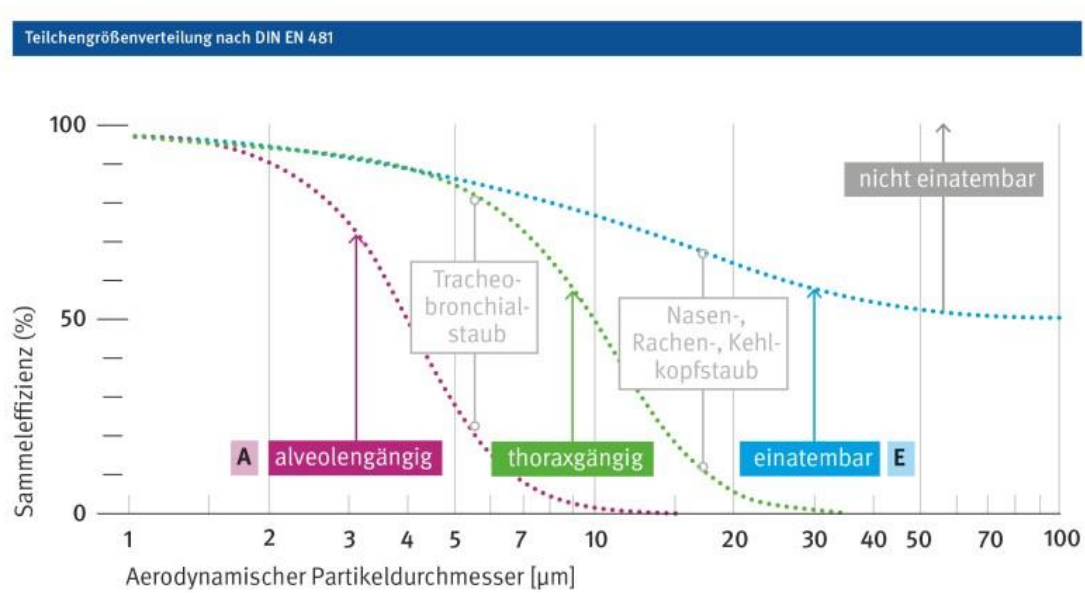


Abbildung 27: Abscheidefunktionen der verschiedenen Staubfraktionen nach DIN EN 481.^[5] nach [6]

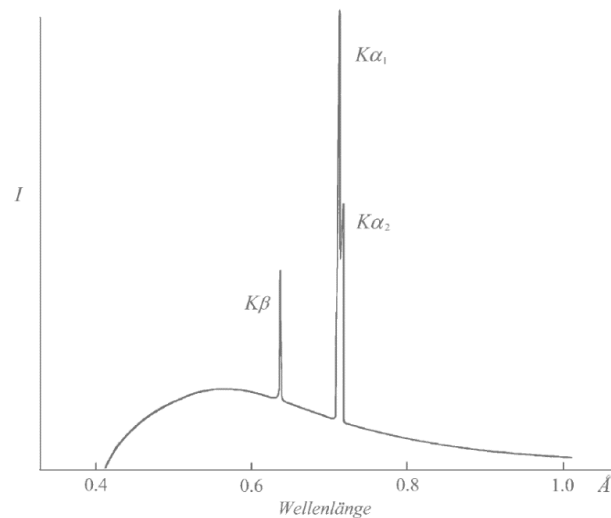


Abbildung 28: Röntgenspektrum einer Molybdän-Röntgenröhre.^[12]

b. Verwendete Geräte

Schwingmühle

Hersteller: Retsch
 Model: MM 500 vario

Mahlung:

Mahlbecher: Wolframcarbid, 35 ml
 Mahlkugeln: Wolframcarbid, d = 10 bzw. 3 mm
 Mahlparameter: 25/28/35 Hz, 2 bzw. 10 Minuten

Homogenisierung:

Mahlbecher: rostfreier Edelstahl, 35 ml
Mahlkugeln: rostfreier Edelstahl, d = 10mm
Mahlparameter: 20 Hz, 5 Minuten

Analysenwaage

Hersteller: Mettler Toledo
Model: XP 205 Delta Range
Ablesegenauigkeit: 0,01 mg

Ultraschallbad

Hersteller: Bandelin
Model: Sonorex

Kolbenhubpipette 10 – 100 µl

Hersteller: Sartorius
Model: Tacta

Kolbenhubpipette 100 – 1000 µl

Hersteller: Sartorius
Model: Tacta

Rührplatte

Hersteller: Faust
Model: Monotherm

Phasenkontrastmikroskop

Hersteller: Leica
Model: Leitz DMRP

Kamera:

Hersteller: Leica
Model: DMC 2900
Software: LAS mit Messmodul

Stereomikroskop

Hersteller: Leica
Model: MS5

Schwanenhalslampe:

Hersteller: Schott
Model: KL 200

Kamera:

Hersteller: Leica
Model: MC170HD
Software: LAS mit Messmodul

Lasergranulometer

Hersteller: Horiba
Model: LA-950
Optisches System: Inverse Fourieroptik
Lichtquellen: 650 nm Laserdiode, 5 mW
405 nm LED, 3 mW
Detektor: 64 – Element Detektor, 23 Weitwinkeldetektoren
Ultraschall: Sonde, 130 W, 28 kHz
Software: LA-950 for Windows

Rasterelektronenmikroskop (REM)

Hersteller: Zeiss
Model: SUPRA 40 VP
Detektor: SE2
Software: SmartSEM Version 6.0
Primärstrahlspannung: 3 - 15kV
Arbeitsabstand: 2,5 - 8,6 mm

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Hersteller: OXFORD
Detektor: Ultim Max 40
Software: AZtec Version 4.2

Röntgendiffraktometer (XRD)

Hersteller: PANalytical
Model: Empyrean
Röhrentyp: Co LFF
Monochromator: Bragg-Brentano-HD
Detektor: PIXcel 1D
Software: Datacollector und HighScore Plus

c. Verwendete Materialien und Chemikalien

Tabelle 20: Verwendete Materialien im Rahmen der Masterthesis.

Bezeichnung	Herkunft	μ/ρ in cm^2/g	Körnung
Quarz SiO_2	Archiv des IFA	53,8	$d > 10 \mu\text{m}$
Korund Al_2O_3	Archiv des IFA	44,5	$d < 10 \mu\text{m}$
Anatas TiO_2	Archiv des IFA	179,4	$d < 10 \mu\text{m}$
Chromit $\text{Al}_{0,58}\text{Cr}_{1,42}\text{Fe}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_4$	Archiv des IFA	158,6	grobkörnig
Ferrosilicium $\text{Si} + \text{Fe}_{0,82}\text{Si}_2$	Archiv des IFA	74,4	grobkörnig
Diamant C	Schmitz Metallographie GmbH	5,9	$d = 3 \mu\text{m}$

- Vollentsalztes Wasser
- Halbkonzentrierte Salzsäure (6 mol/L)
- Ethanol, technisch

d. Probenpräparation

Tabelle 21: Summierte Partikelanzahlanteile der lasergranulometrischen Bestimmung bis einschließlich 10 µm Korndurchmesser für die in der Thesis verwendeten Materialien.

	Quarz	Korund	Anatas	Chromit	Diamant	Ferrosilicium
Σ_{10 µm} in %	95,1	100,0	100,0	99,8	99,9	99,6

Dünnschichtpräparation

Tabelle 22: Einwaagen für die Herstellung der verschiedenen Suspensionen für die Anwendung der Dünnschichtpräparation.

	Quarz	Korund	Anatas	Diamant	Chromit	Ferrosilicium
m_{Material} in mg	80,17	80,05	79,96	120,11	120,09	120,17

Dickschichtpräparation

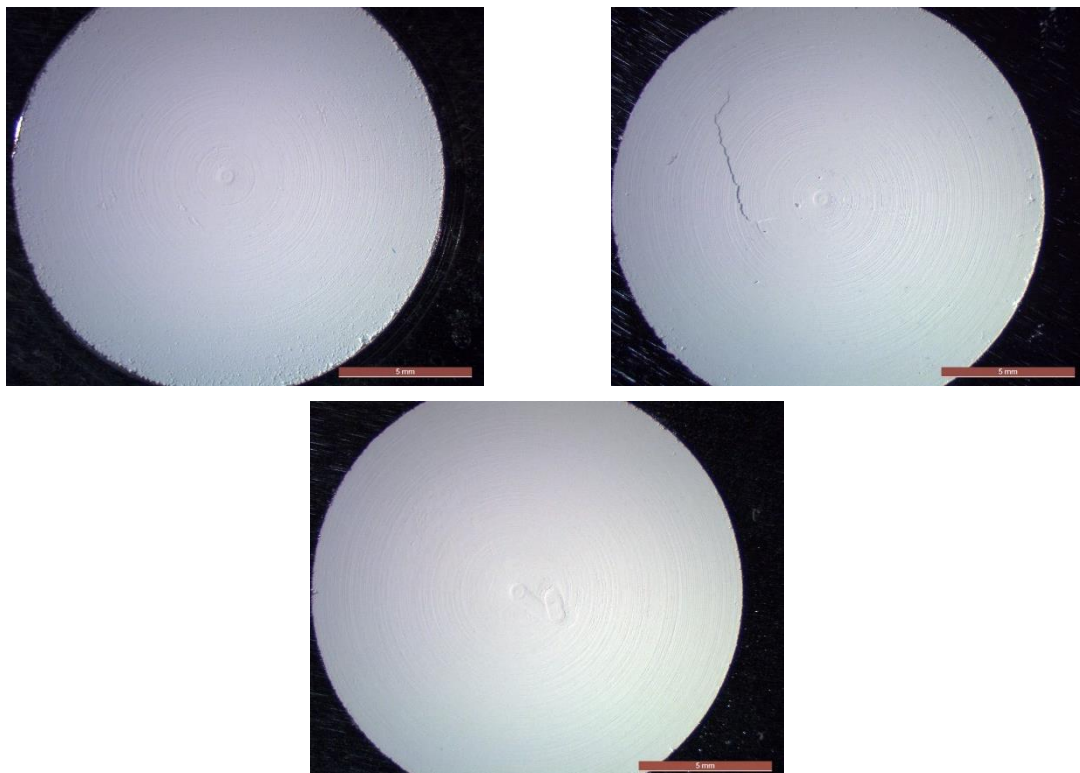


Abbildung 29: Stereomikroskopische Aufnahmen der Präparatoberfläche verschiedener Dickschichtpräparate mit Anatas. Ebene Präparatoberfläche (oben, links), Höhenversatz im Präparat (oben, rechts) und Spuren durch Verrutschen beim Abheben des Präparationssatzes (unten).

Externe Kalibrierung

Tabelle 23: Belegungen der Silbermembranfilter für die Quantifizierung mittels externer Kalibrierung im Rahmen der Dünnschichtpräparation.

Kalibrierung	Wiederfindung	Realproben	
m _{Quarz} in mg	m _{Quarz} in mg	m _{Quarz} in mg	m _{Realprobe} in mg
0,050	0,080	0,080	1,0
0,085			
0,145	0,160	0,160	1,0
0,246			
0,418	0,320	0,320	1,0
0,710			

Interner Standard – Dünnschichtpräparation

Tabelle 24: Belegung der Silbermembranfilter für die Quantifizierung mittels internem Standard. * = Höchster Kalibrierpunkt der externen Kalibrierung (siehe Tabelle 23).

RIR- Ansatz		Kali-ansatz		Wiederfindung		Realproben		
m _{Quarz} in mg	m _{IS} in mg	m _{Quarz} in mg	m _{IS} in mg	m _{Quarz} in mg	m _{IS} in mg	m _{Quarz} in mg	m _{IS} in mg	m _{Realprobe} in mg
0,2	0,2	0,050	0,4	0,080	0,4	0,080	0,4	1,0
		0,085						
	0,4	0,145		0,160	0,4	0,160	0,4	1,0
		0,246						
	0,6	0,418		0,320	0,4	0,320	0,4	1,0
		(0,710)*						

Interner Standard – Dickschichtpräparation

Tabelle 25: Einwaagen für Mischungen aus Quarz und internem Standard zur Ableitung der RIR- Faktoren und der 3- Punkt- Kalibrierkurve für die Dickschichtpräparation.

	Quarz : Korund			Quarz : Anatas		
	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 1	1 : 2	1 : 3
m _{Quarz} in mg	1499,95	1000,22	800,20	3000,74	2000,65	1500,25
m _{IS} in mg	1500,62	2000,45	2300,69	3000,47	4000,39	4500,41

Tabelle 26: Einwaagen für die Mischungen aus Quarz und internem Standard zur Ermittlung der Wiederfindung für variierende Massenanteile von Quarz im Rahmen der Dickschichtpräparation.

	Quarz : Korund			Quarz : Anatas		
	5 : 95	10 : 90	20 : 80	5 : 95	10 : 90	20 : 80
m _{Quarz} in mg	125,05	250,26	500,12	100,05	200,06	400,13
m _{IS} in mg	2375,27	2250,61	2000,15	1900,27	1800,18	1600,23

Tabelle 27: Einwaagen für die Mischung von Quarz mit Realprobe für einen Quarzgehalt von 5 % zur weiteren Verwendung für die Quantifizierung mittels internem Standard im Rahmen der Dickschichtpräparation.

	Ansatz mit Korund			Ansatz mit Anatas		
	Chromit	Diamant	Ferrosilicium	Chromit	Diamant	Ferrosilicium
	5 : 95			5 : 95		
m_{Quarz} in mg	113,22	90,21	90,04	750,06	450,15	750,00
m_{Probe} in mg	2138,19	1710,28	1710,21	14250,09	8550,13	14250,03

Tabelle 28: Einwaagen für die Dickschichtpräparate für eine Quantifizierung mittels internem Standard in Realproben mit einem Quarzgehalt von 5 %, basierend auf den getätigten Einwaagen laut Tabelle 27.

	Ansatz mit Korund			Ansatz mit Anatas		
	Chromit	Diamant	Ferrosilicium	Chromit	Diamant	Ferrosilicium
	50 : 50			50 : 50		
m_{Probe, 5% Q} in mg	2251,41	1800,49	1800,25	1500,20	1500,25	1500,11
m_{IS} in mg	2251,19	1800,40	1800,37	1500,16	1500,07	1500,15

Standardaddition

Tabelle 29: Einwaagen für die Dickschichtpräparate im Rahmen der Quantifizierung mittels Standardaddition.

		Chromit	Diamant	Ferrosilicium
P₀	m_{Quarz} in mg	750,06	450,15	750,00
	m_{Realprobe} in mg	14250,09	8550,13	14250,03
P₁	m_{Quarz} in mg	125,12	75,04	124,98
	m_{P0} in mg	5000,79	3000,36	5000,09
P₂	m_{Quarz} in mg	250,11	150,20	249,96
	m_{P0} in mg	5000,11	3000,42	4999,96

e. Phasenkontrastmikroskopische Aufnahmen

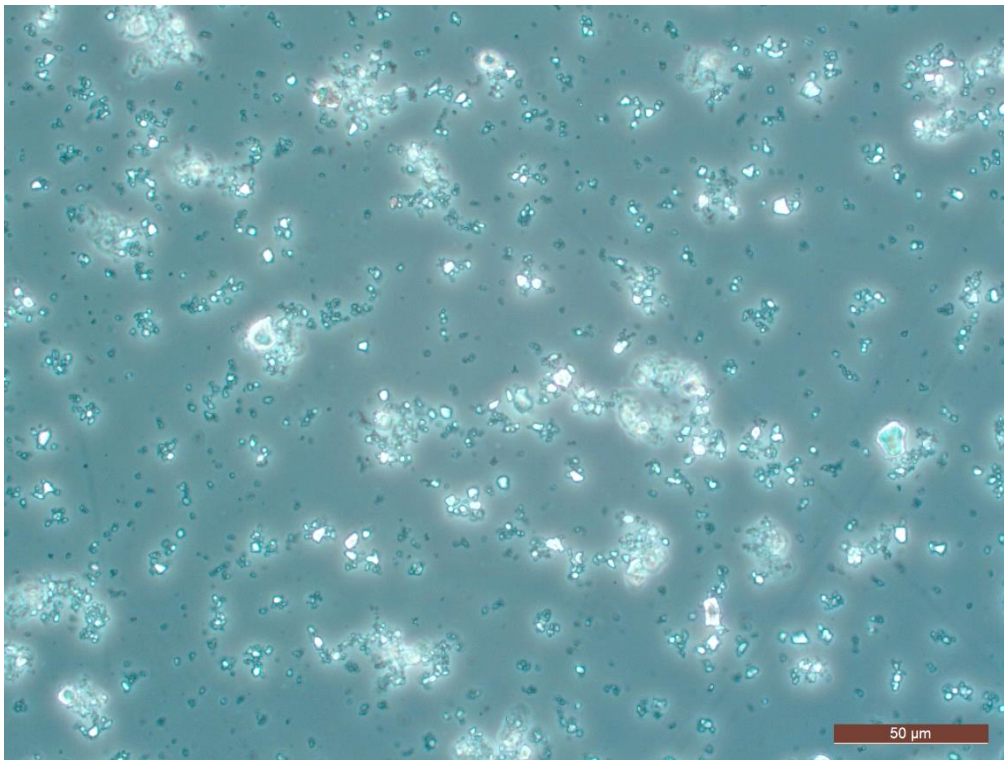


Abbildung 30: Phasenkontrastmikroskopische Aufnahme des gemahlenden Quarz (SF600).

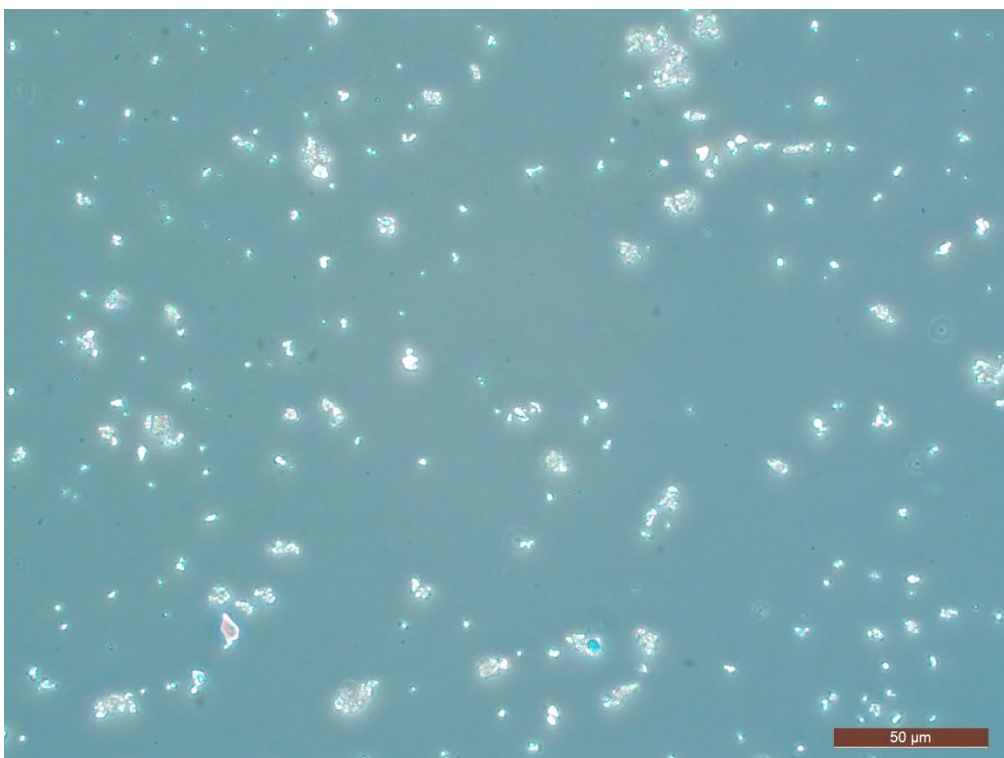


Abbildung 31: Phasenkontrastmikroskopische Aufnahme des Korund (Sepasil® 1284) im Original.

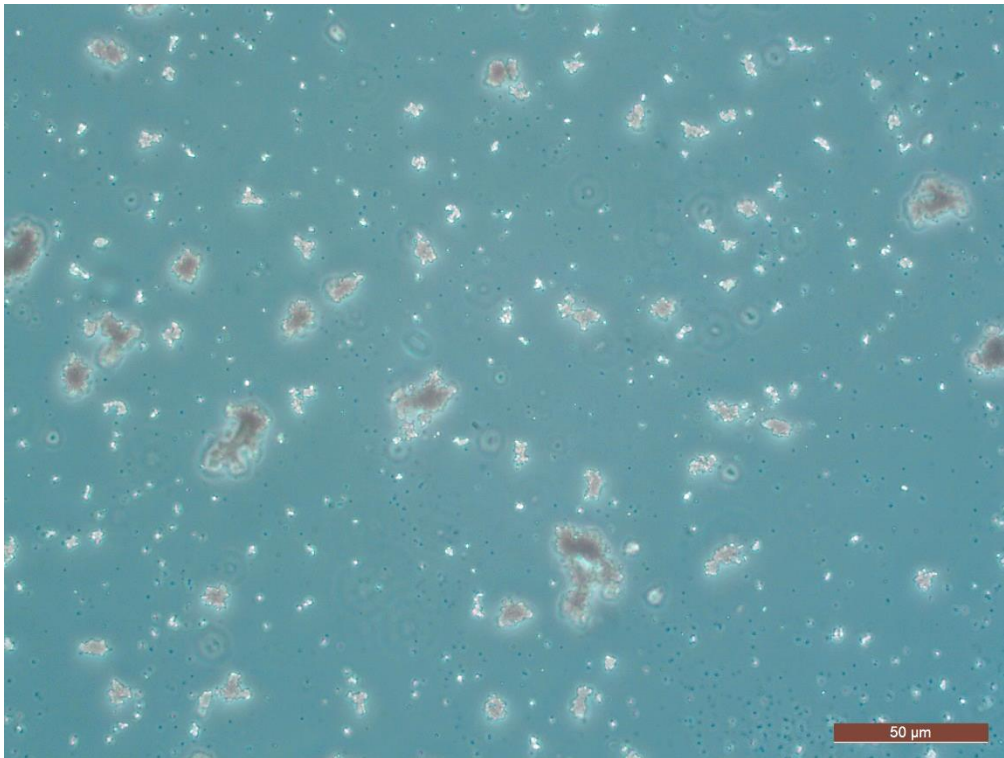


Abbildung 32: Phasenkontrastmikroskopische Aufnahme des Anatases (Cotiox KA-100) im Original.

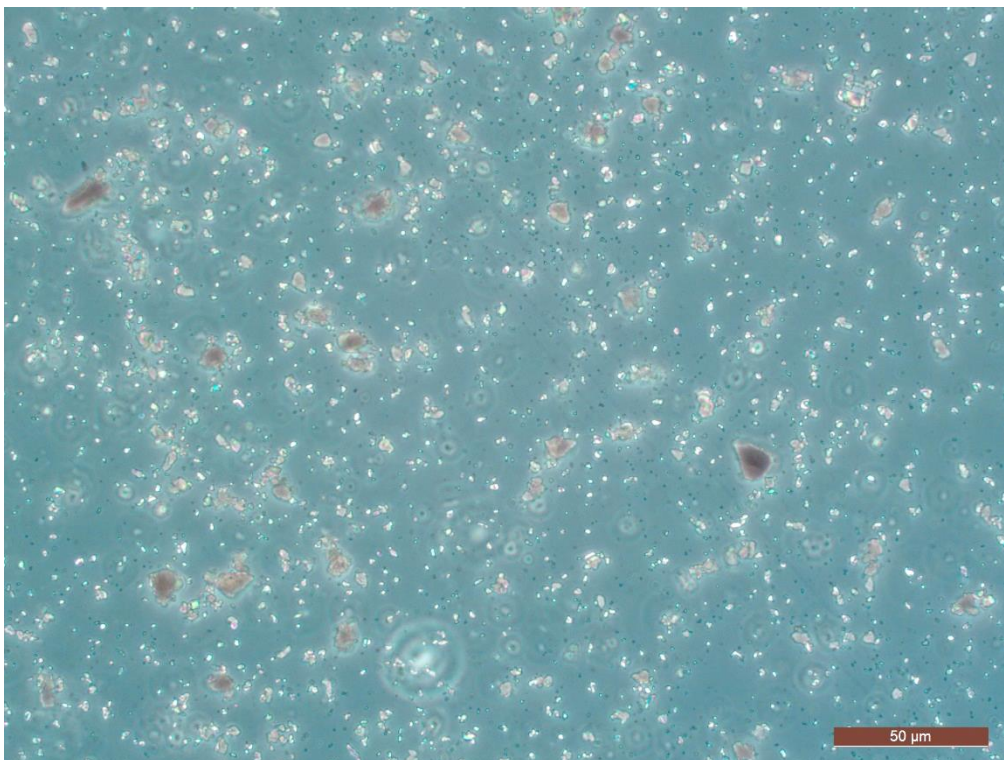


Abbildung 33: Phasenkontrastmikroskopische Aufnahme des gemahlenden Chromit.

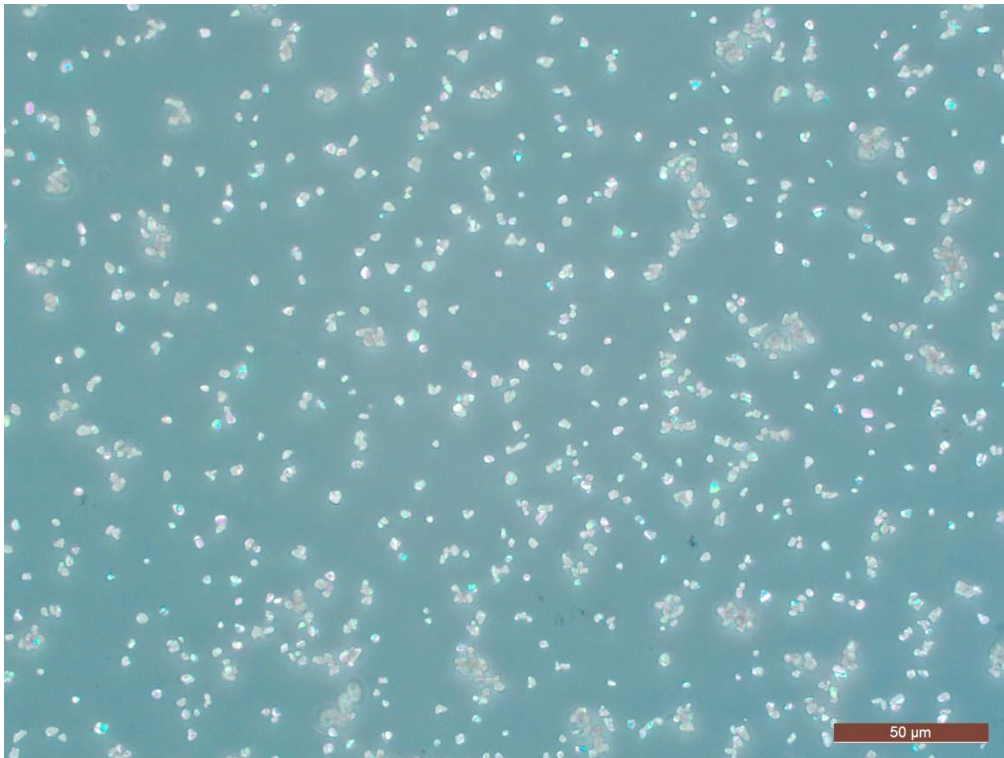


Abbildung 34: Phasenkontrastmikroskopische Aufnahme des Diamant im Original.

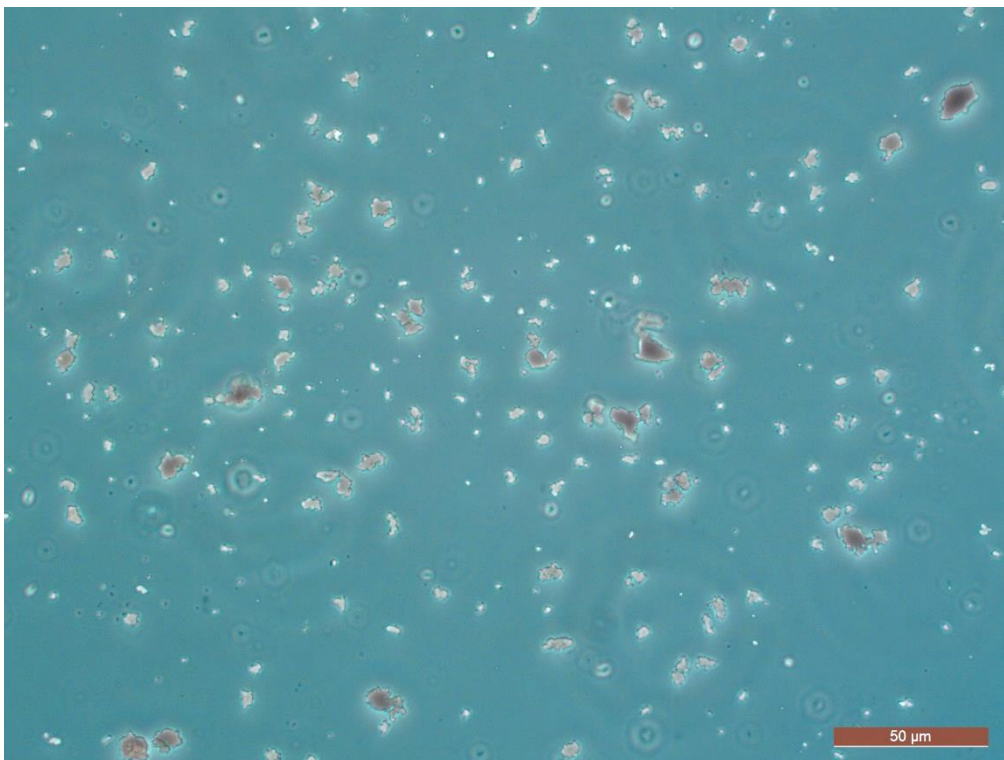


Abbildung 35: Phasenkontrastmikroskopische Aufnahme des gemahlenden Ferrosilicium.

f. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

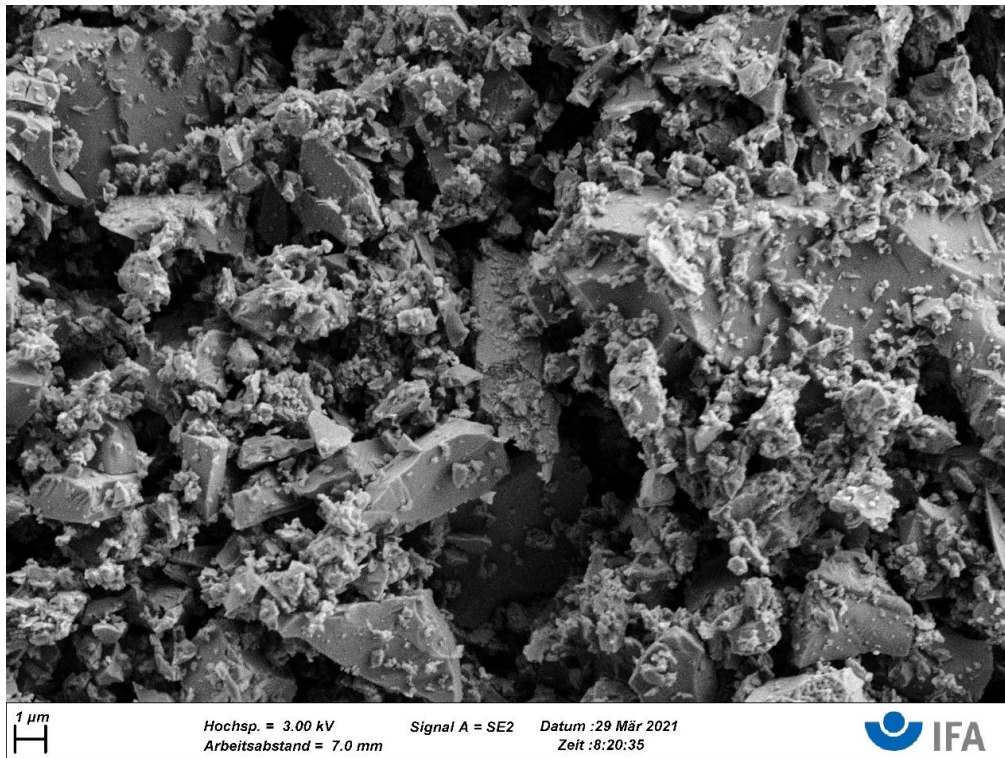


Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des gemahlenen Quarz (SF600).

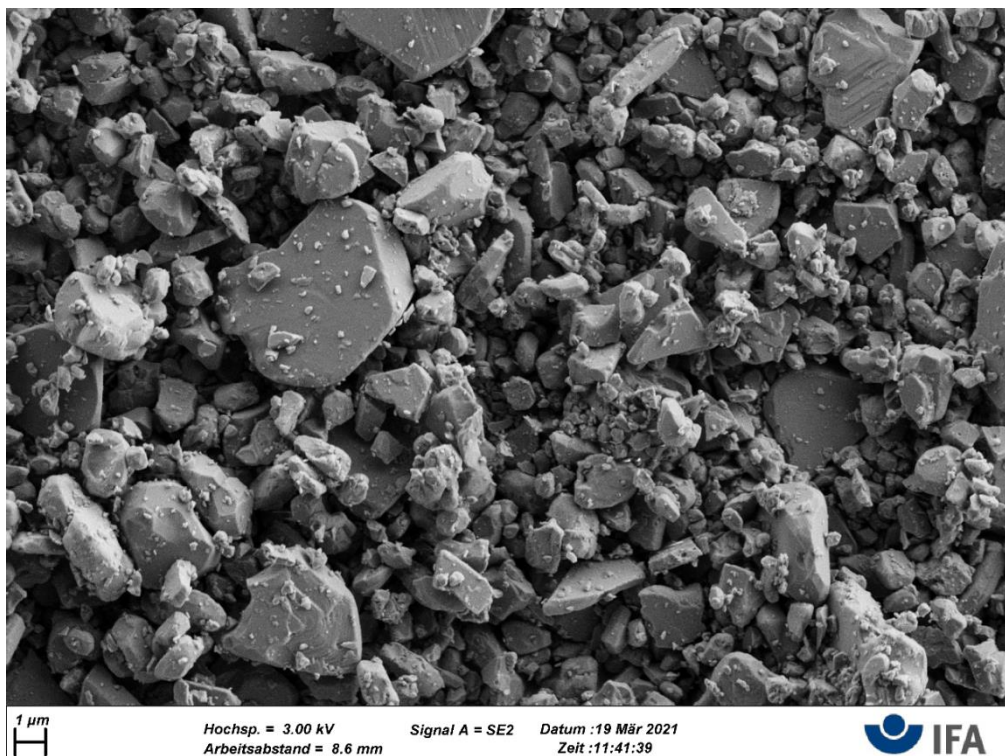


Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Korund (Sepasil® 1284) im Original.

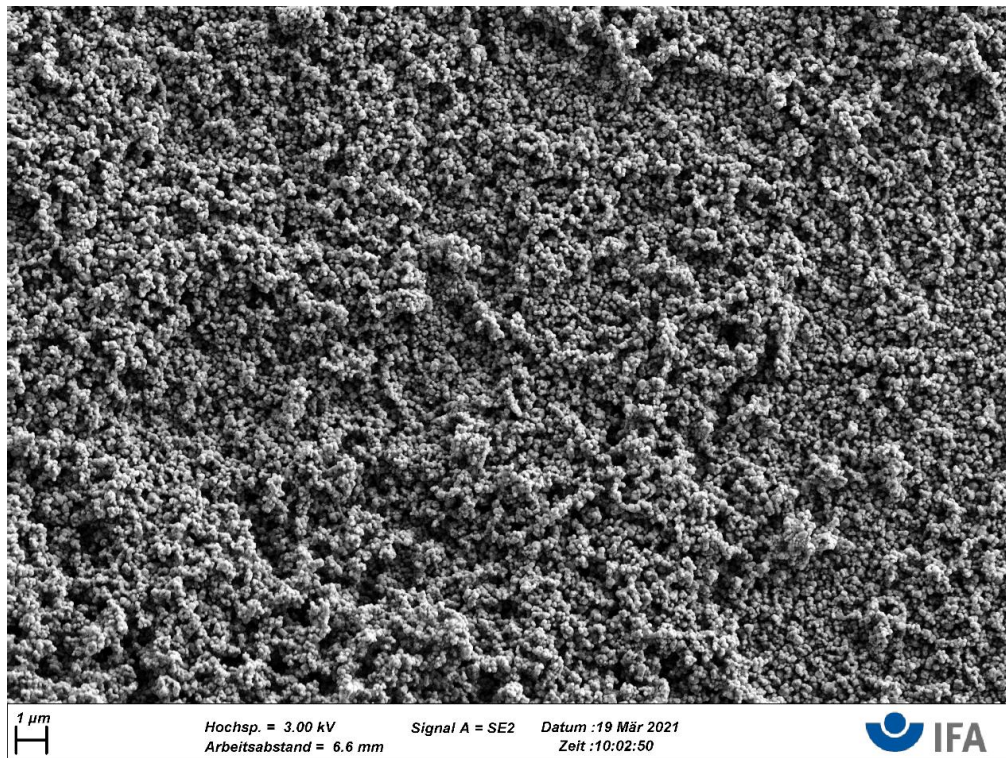


Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Anatases (Cotiox KA-100) im Original.

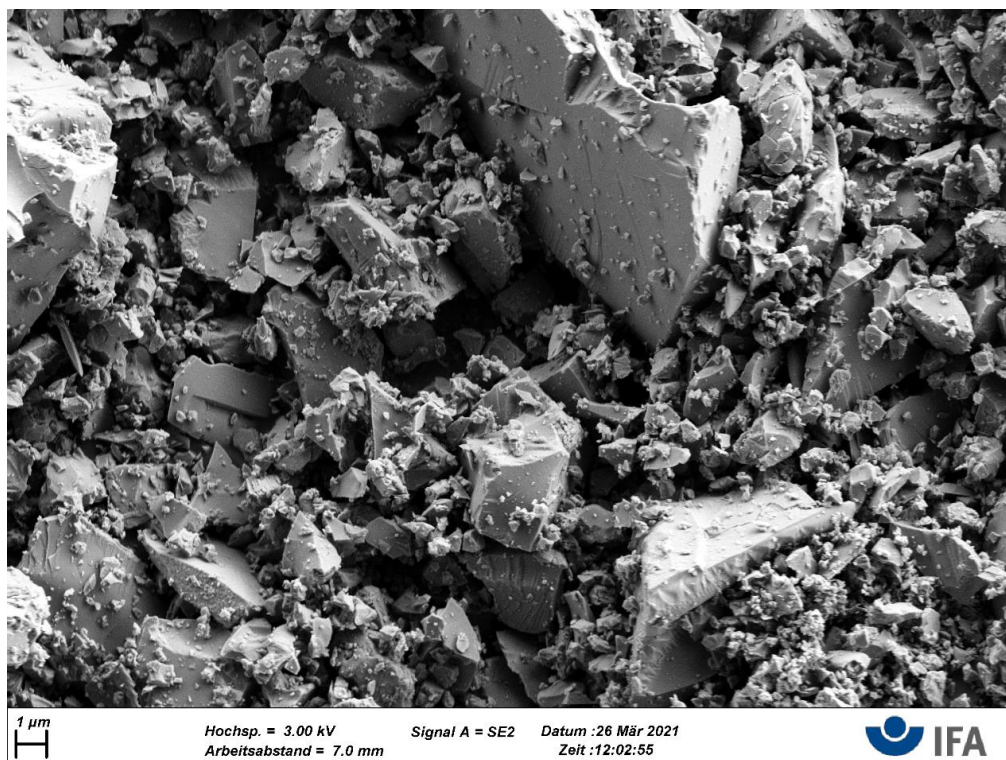


Abbildung 39: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des gemahlenden Chromit.

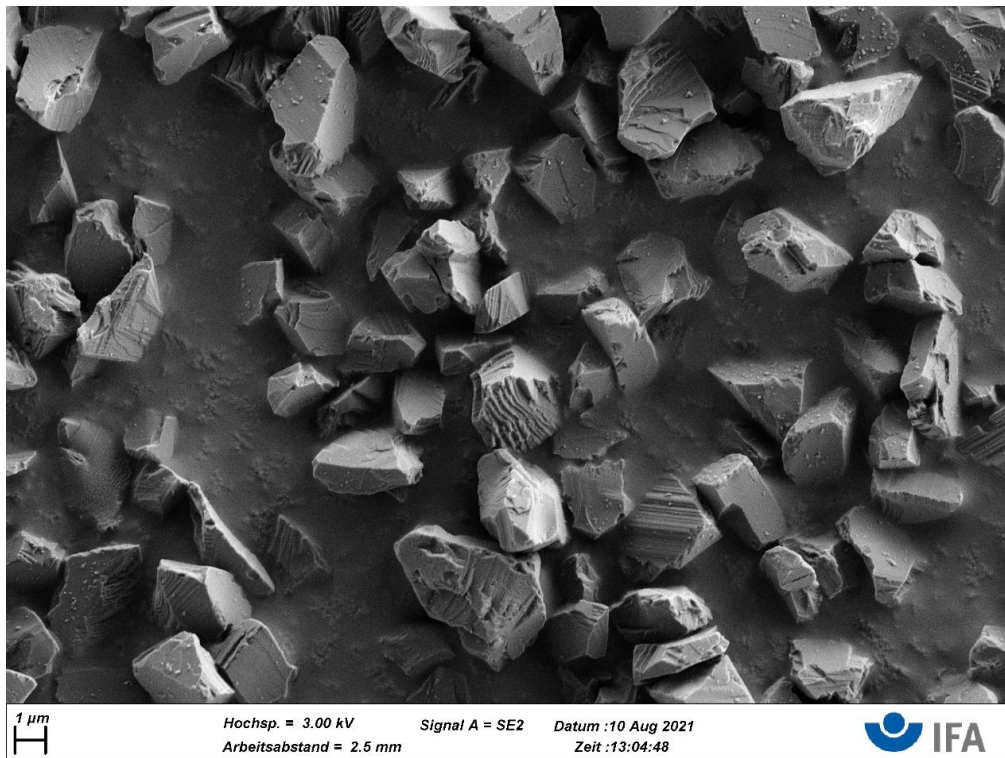


Abbildung 40: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Diamant im Original.

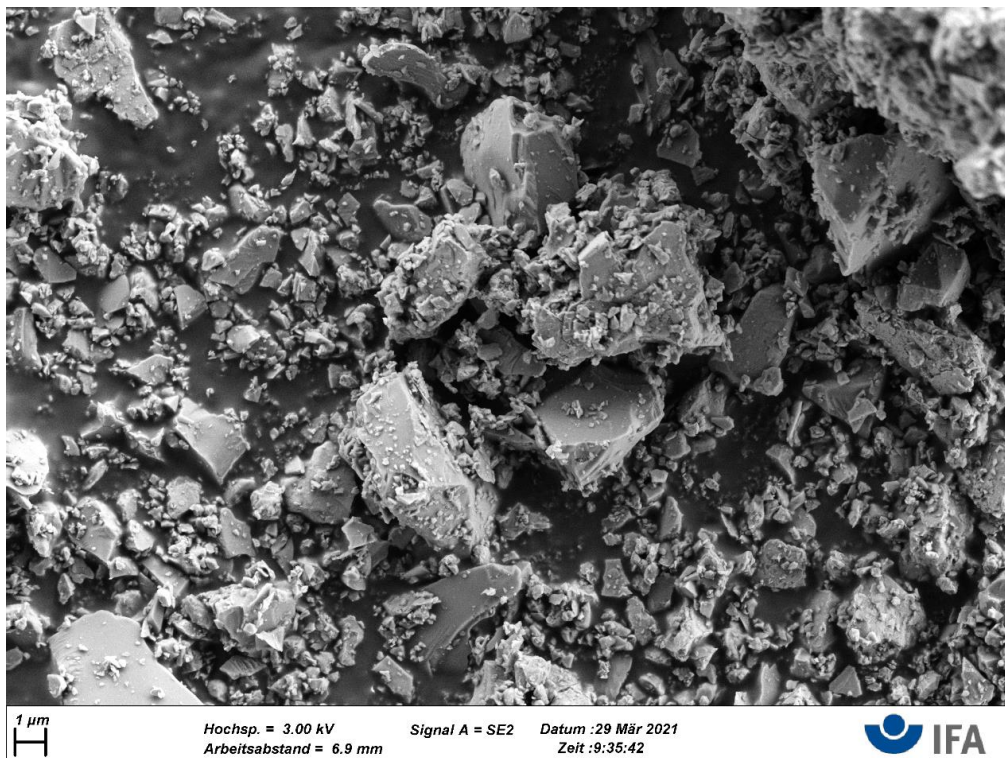


Abbildung 41: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des gemahlenen Ferrosilicium.

Tabelle 30: Zusammenstellung der Elementzusammensetzungen der verwendeten Materialien, basierend auf der EDX-Analyse (n.d. = nicht detektierbar, < 1 % = Anteil unter 1 % bestimmt). Die Angabe bezieht sich auf fiktiv berechnete Oxide der ausgewiesenen Elemente.

Element	Quarz	Korund	Anatas	Chromit	Diamant	Ferrosilicium Si und $\text{Fe}_{0,82}\text{Si}_2$	
Al	n.d.	100,0 %	n.d.	13,8 %	n.d.	n.d.	n.d.
C	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	100,0 %	n.d.	n.d.
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	48,9 %	n.d.	n.d.	n.d.
Fe	n.d.	n.d.	n.d.	28,2 %	n.d.	n.d.	31,2 %
Mg	n.d.	n.d.	n.d.	8,0 %	n.d.	n.d.	n.d.
Si	100,0 %	n.d.	n.d.	< 1,0 %	n.d.	100,0 %	67,9 %
Ti	n.d.	n.d.	99,3 %	< 1,0 %	n.d.	n.d.	n.d.

g. Röntgendiffraktometrische Aufnahmen

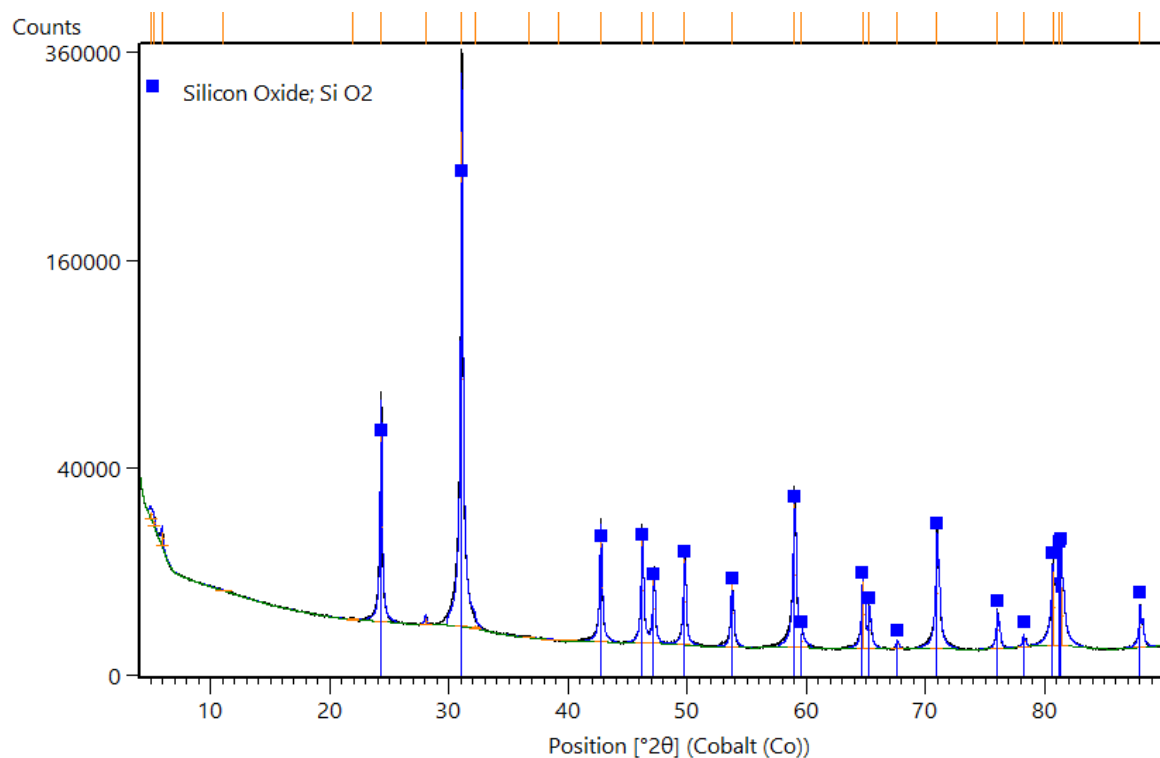


Abbildung 42: Röntgendiffraktometrische Aufnahme des gemahlenden Quarz (SF600) auf einem Low-Background-Träger.

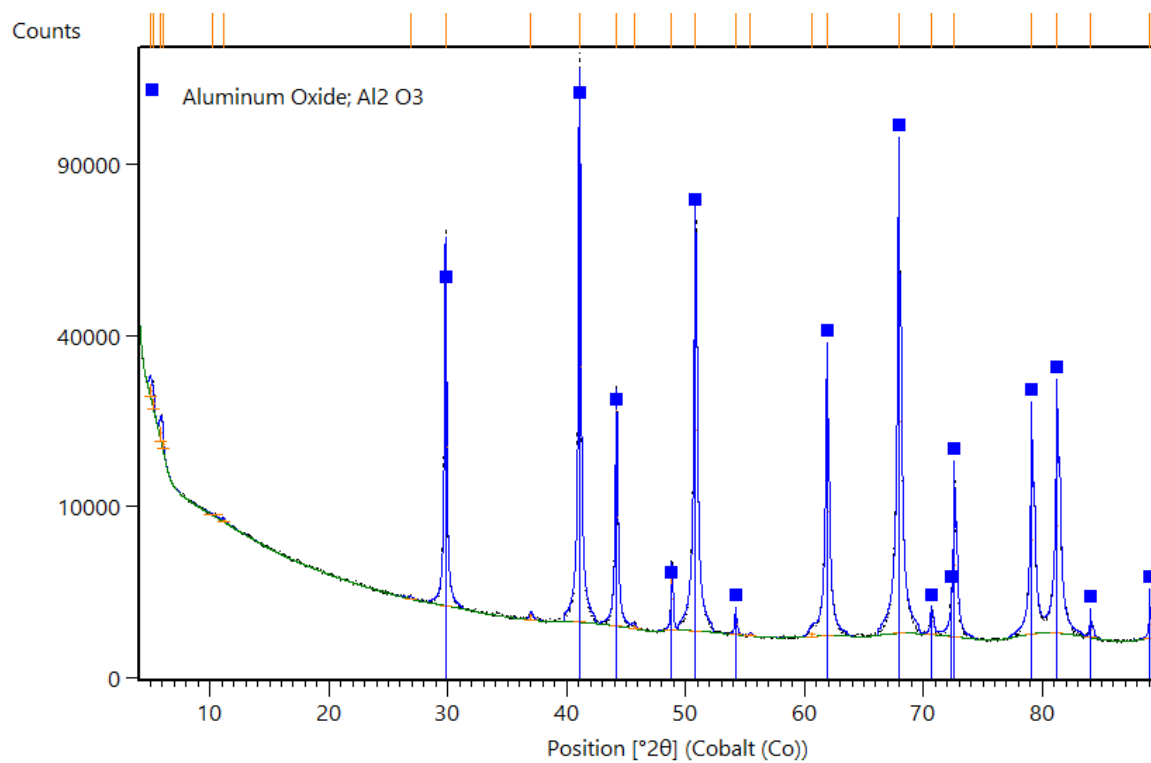


Abbildung 43: Röntgendiffraktometrische Aufnahme des Korund (Sepasil® 1284) im Original auf einem Low-Back-ground-Träger.

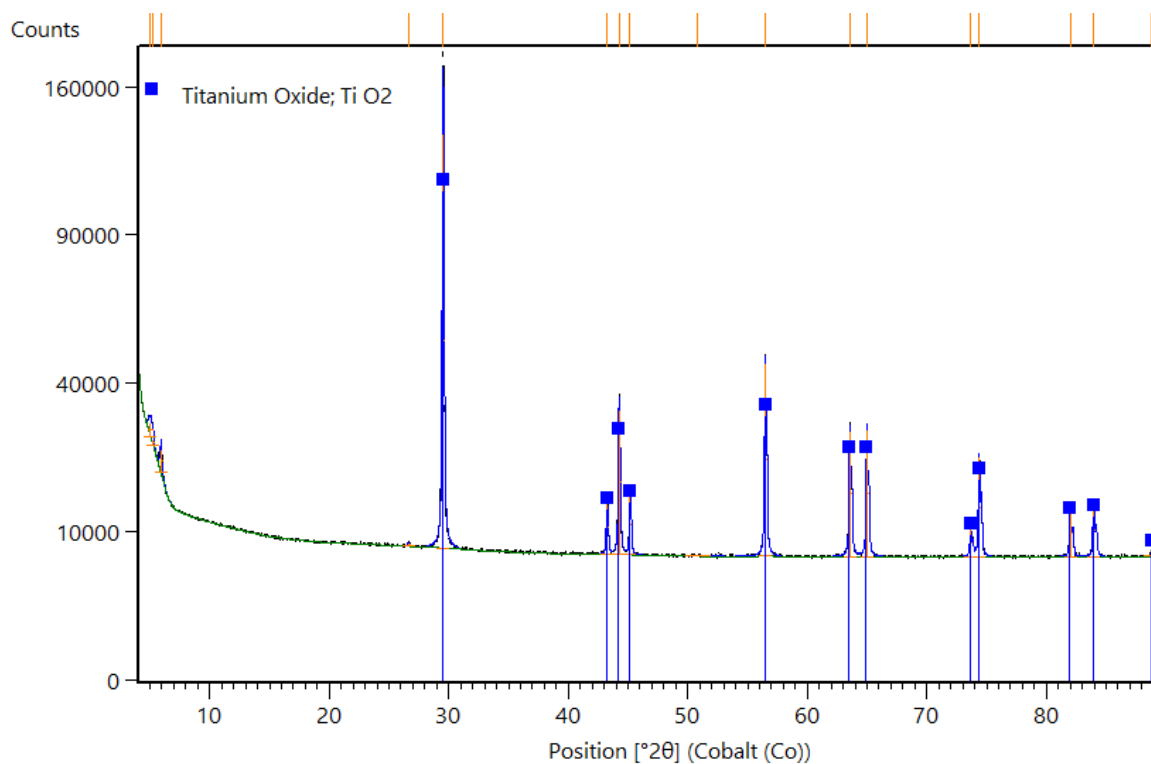


Abbildung 44: Röntgendiffraktometrische Aufnahme des Anatases (Cotiox KA-100) im Original auf einem Low-Background-Träger.

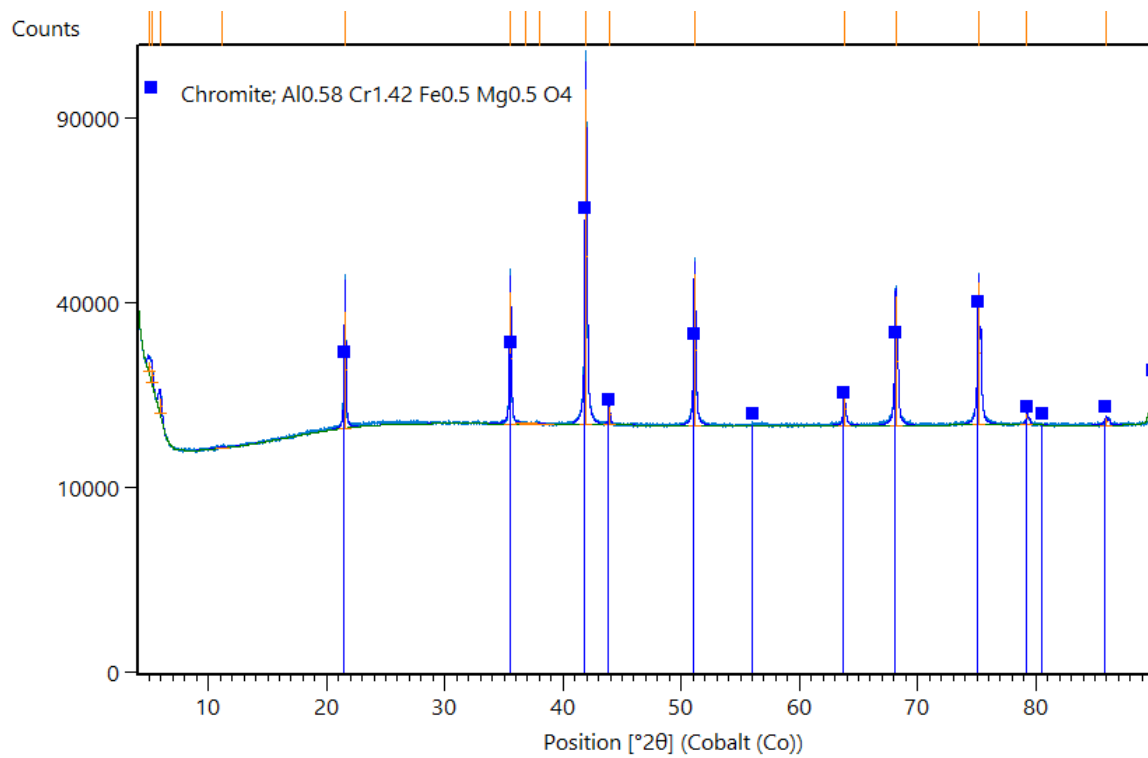


Abbildung 45: Röntgendiffraktometrische Aufnahme des gemahlene Chromit auf einem Low-Background-Träger.

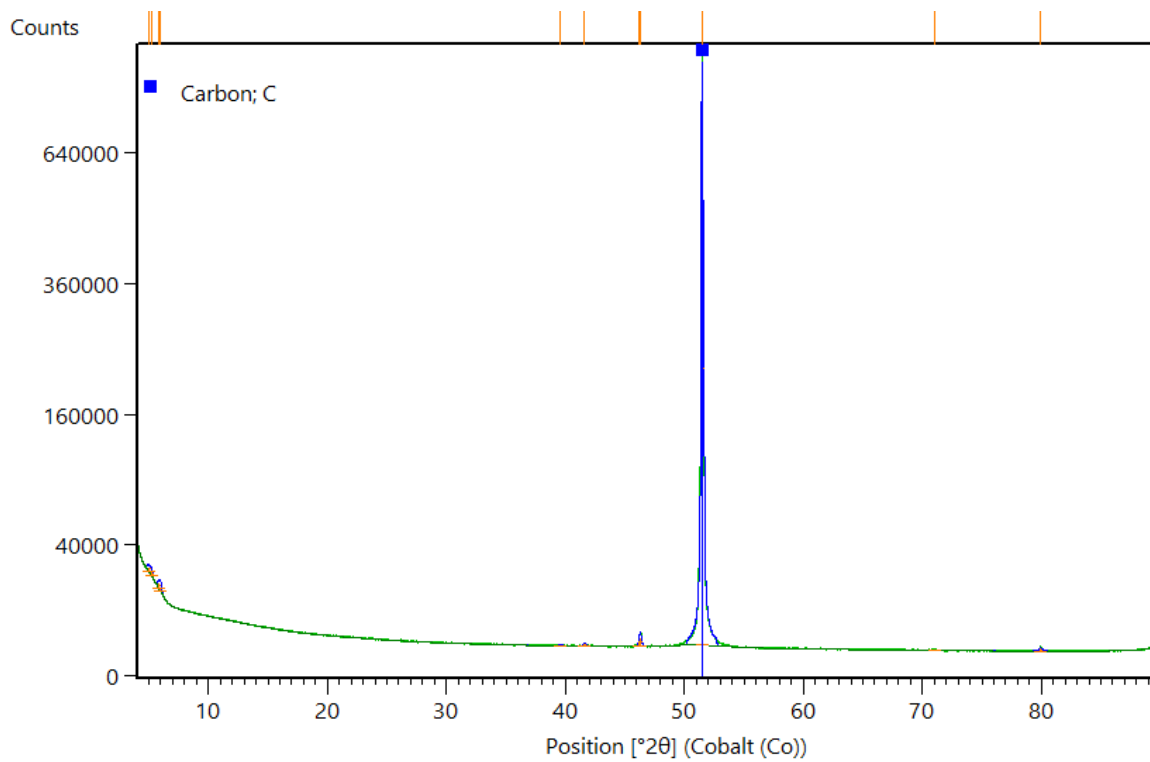


Abbildung 46: Röntgendiffraktometrische Aufnahme des Diamant im Original auf einem Low-Background-Träger.

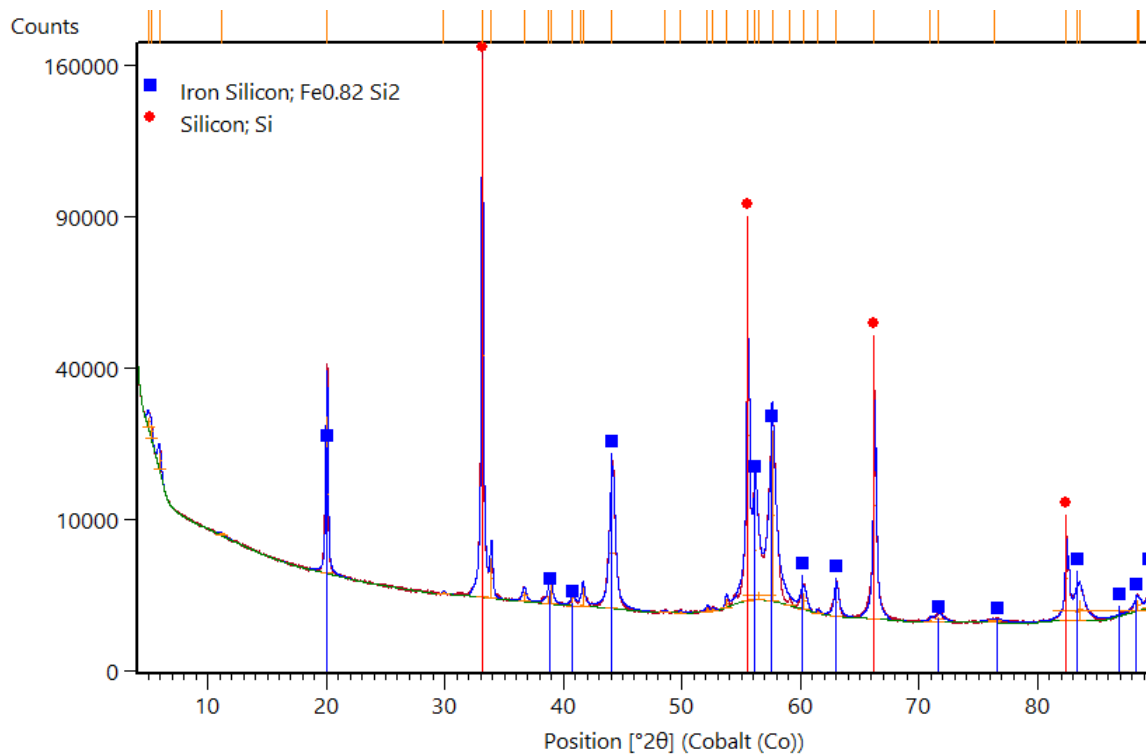


Abbildung 47: Röntgendiffraktometrische Aufnahme des gemahlenen Ferrosiliciums auf einem Low-Background-Träger.

h. Quantifizierung mittels externer Kalibrierung

Auftragung der Kalibrierdaten

1. Reflexlage bei $24,3^\circ 2\theta$

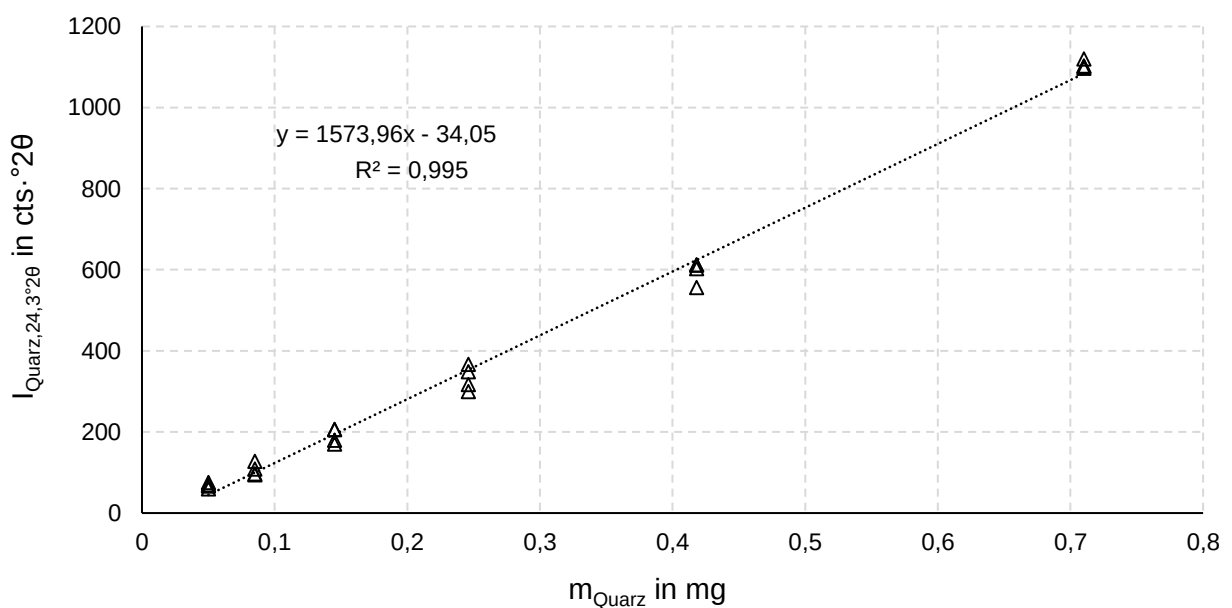


Abbildung 48: Auftragung der **Kalibriergerade** für die Reflexlage von $24,3^\circ 2\theta$ im Rahmen der externen Kalibrierung bei der Anwendung der **Dünnschichtpräparation**.

2. Reflexlage bei 31,0 °2θ

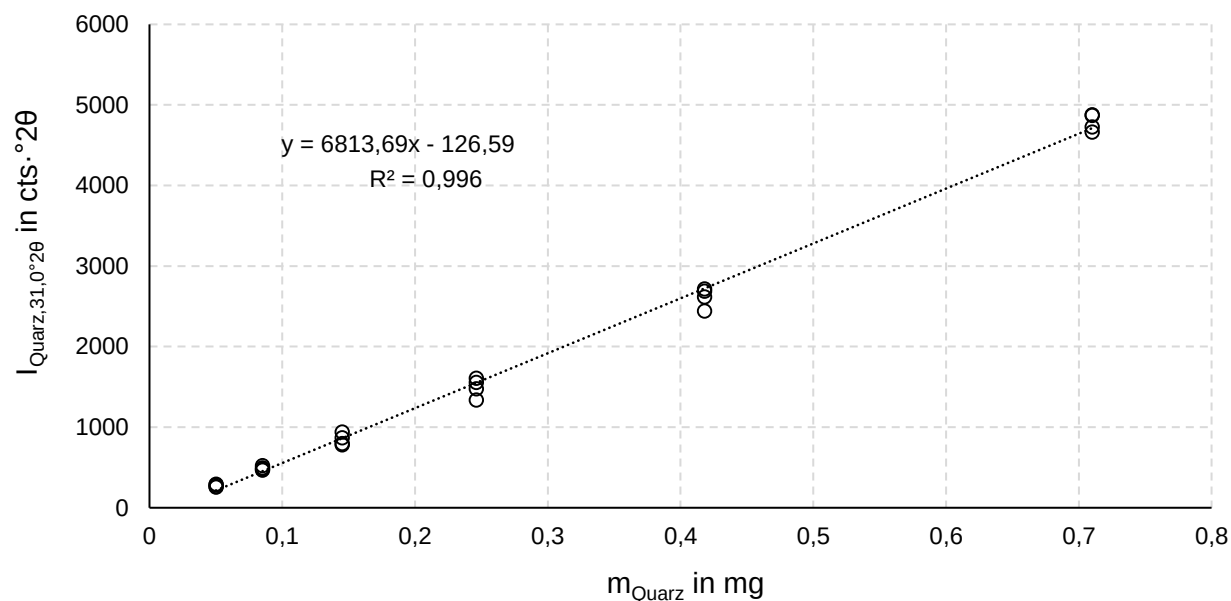


Abbildung 49: Auftragung der **Kalibriergerade** für die Reflexlage von **31,0 °2θ** im Rahmen der externen Kalibrierung bei der Anwendung der **Dünnschichtpräparation**.

3. Reflexlage bei 59,0 °2θ

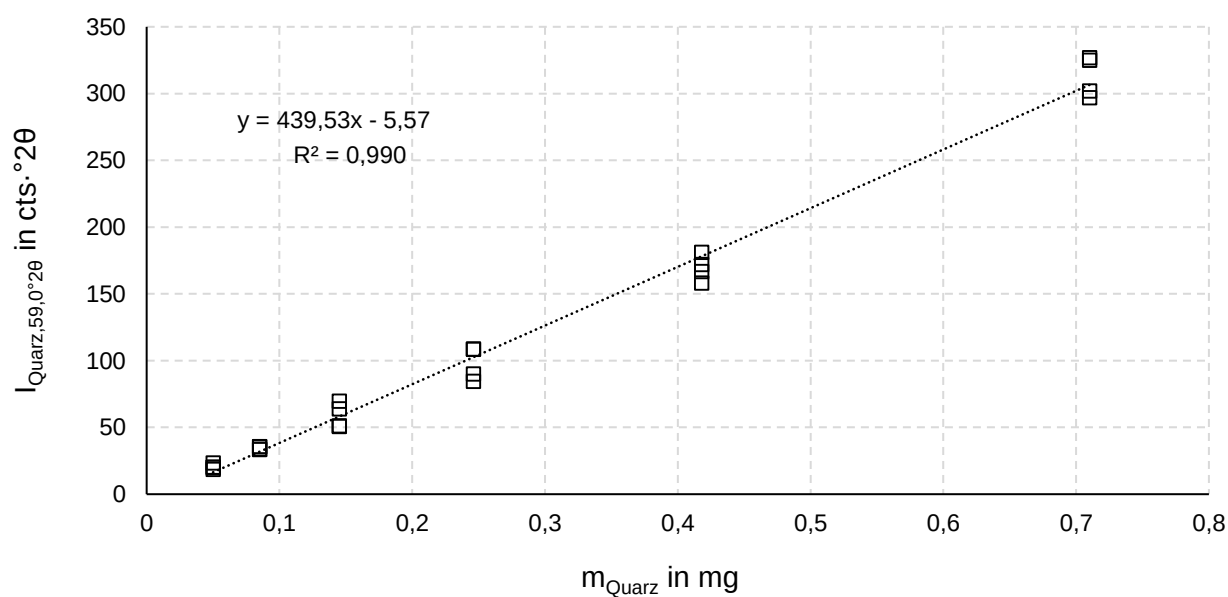


Abbildung 50: Auftragung der **Kalibriergerade** für die Reflexlage von **59,0 °2θ** im Rahmen der externen Kalibrierung bei der Anwendung der **Dünnschichtpräparation**.

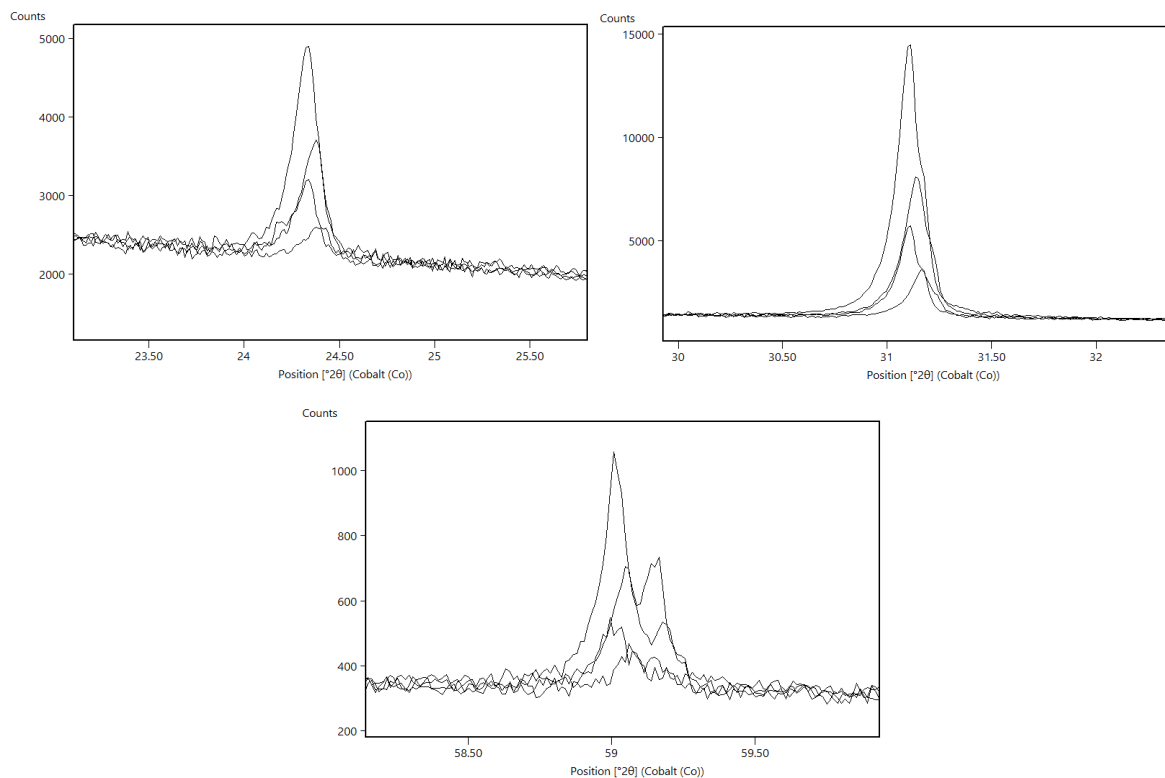


Abbildung 51: Gegenüberstellung der Diffraktogramme mit den geringsten vier Belegungen aus der Quarzkalibrierung (siehe Tabelle 23 im Anhang d) für die Reflexlage bei $24,3^\circ 2\theta$ (oben links), $31,0^\circ 2\theta$ (oben rechts) und $59,0^\circ 2\theta$ (unten).

Tabelle 31: Mittelwert der integrale Intensitäten der vier Reflexlagen des Siliciums während der Analyse der Kalibrierpunkte im Rahmen der externen Kalibrierung für die Dünnschichtpräparation.

Monitorfaktor F_M	1. Reflex $33,1^\circ 2\theta$	2. Reflex $55,5^\circ 2\theta$	3. Reflex $82,4^\circ 2\theta$	4. Reflex $107,6^\circ 2\theta$
1,000	2929,175 cts·°2θ	1760,141 cts·°2θ	267,591 cts·°2θ	783,730 cts·°2θ

Wiederfindung

Tabelle 32: Monitorfaktorermittlung für die Bestimmung der Wiederfindung im Rahmen der Quantifizierung mittels externer Kalibrierung für Dünnschichtpräparate basierend auf den Ursprungswerten für Si laut Tabelle 31.

	1. Reflex $33,1^\circ 2\theta$	2. Reflex $55,5^\circ 2\theta$	3. Reflex $82,4^\circ 2\theta$	4. Reflex $107,6^\circ 2\theta$	
$I_{Si,i}$ in cts·°2θ	2750,002	1655,090	251,421	735,014	
F_M	1,065	1,064	1,064	1,066	1,065

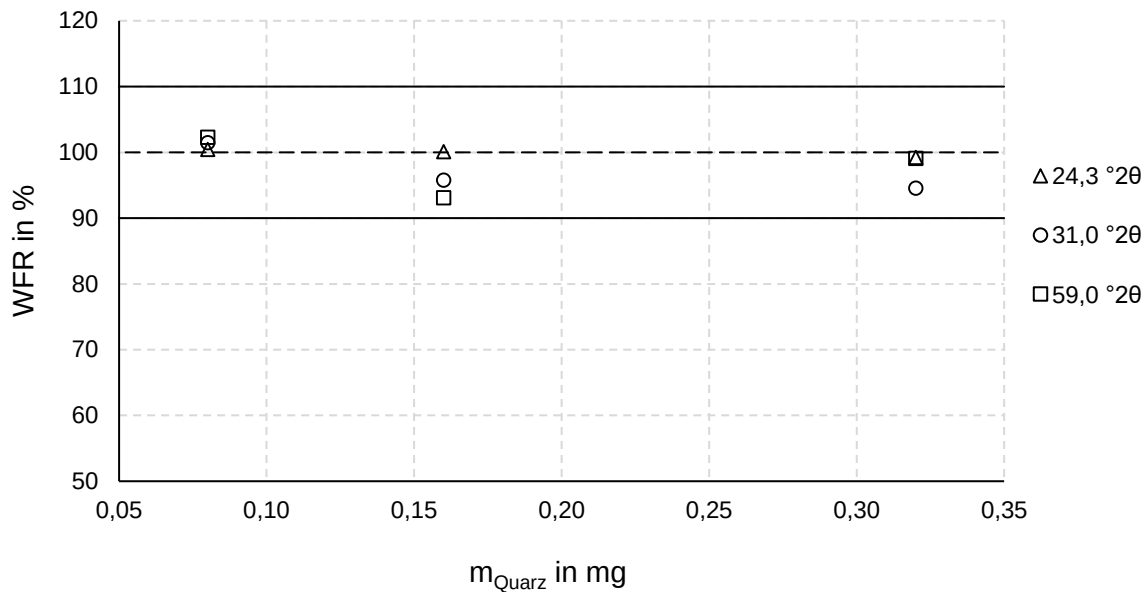


Abbildung 52: Auftragung der **Wiederfindungsraten** bei verschiedenen Belegungen für die Hauptreflexlagen des Quarzes bei der Quantifizierung mittels externer Kalibrierung bei der **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). Δ = Quarzreflex bei $24,3^\circ 2\theta$, $\circ$ = Quarzreflex bei $31,0^\circ 2\theta$, $\square$ = Quarzreflex bei $59,0^\circ 2\theta$

Matrixeinfluss – Realproben

Tabelle 33: Monitorfaktorermittlung für die Quantifizierung mittels externer Kalibrierung in Realproben für Dünnschichtpräparate basierend auf den Ursprungswerten für Si laut Tabelle 31.

	1. Reflex $33,1^\circ 2\theta$	2. Reflex $55,5^\circ 2\theta$	3. Reflex $82,4^\circ 2\theta$	4. Reflex $107,6^\circ 2\theta$	
$I_{Si,i}$ in cts$\cdot^\circ 2\theta$	2746,358	1655,870	252,221	736,387	
F_M	1,067	1,063	1,061	1,064	1,064

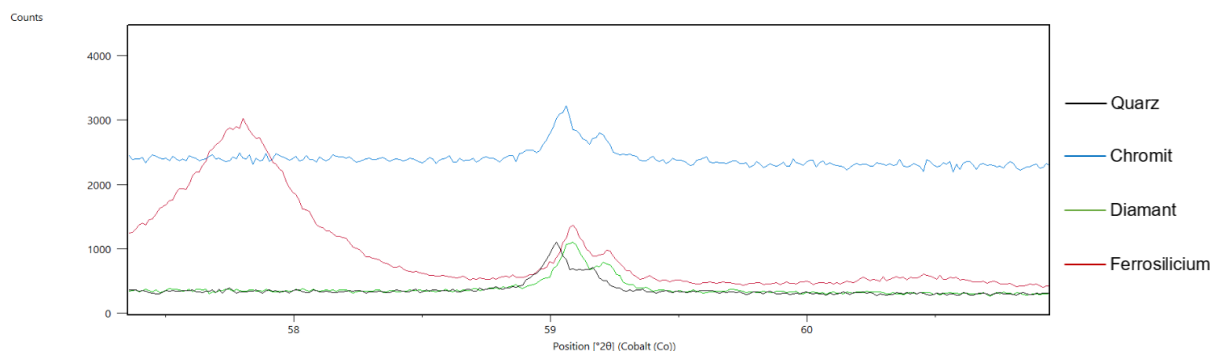


Abbildung 53: Überlagerung der Diffraktogramme von 0,320 mg Quarz mit 1,0 mg Realprobe bei der Reflexlage des Quarzes von $59,0^\circ 2\theta$ für die Dünnschichtpräparation. Das Ferrosilicium (rotes Diffraktogramm) stört die Reflexlage des Quarzes und beeinflusst damit die Quantifizierung.

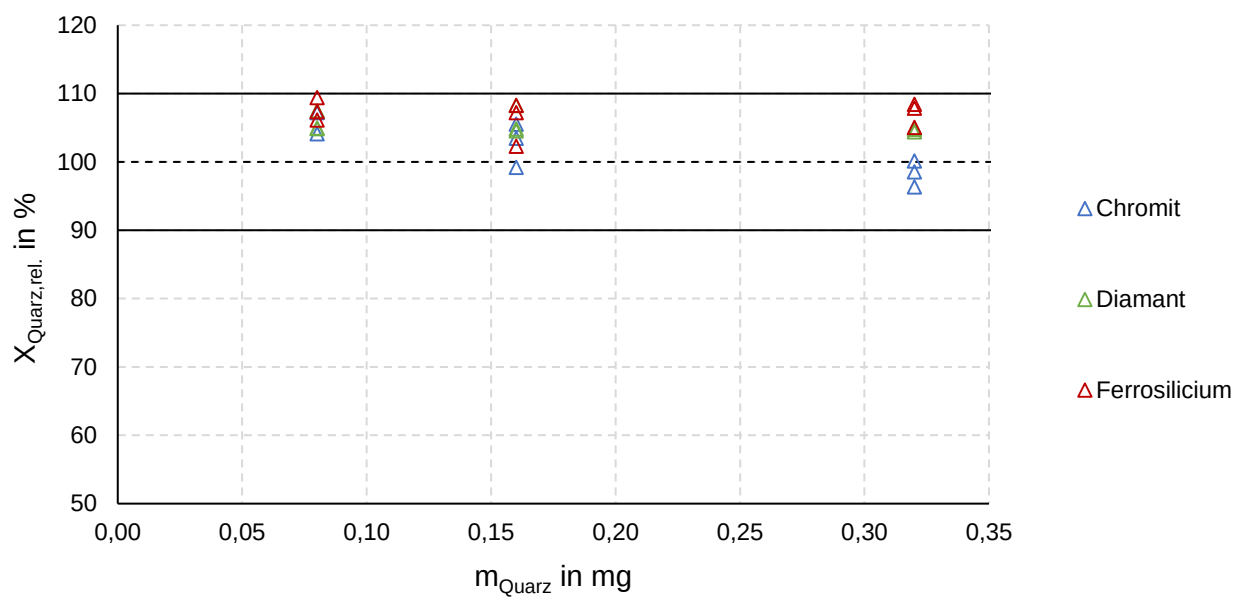


Abbildung 54: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **24,3 °2 θ** bei der Quantifizierung unter Verwendung der externen Kalibrierung für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

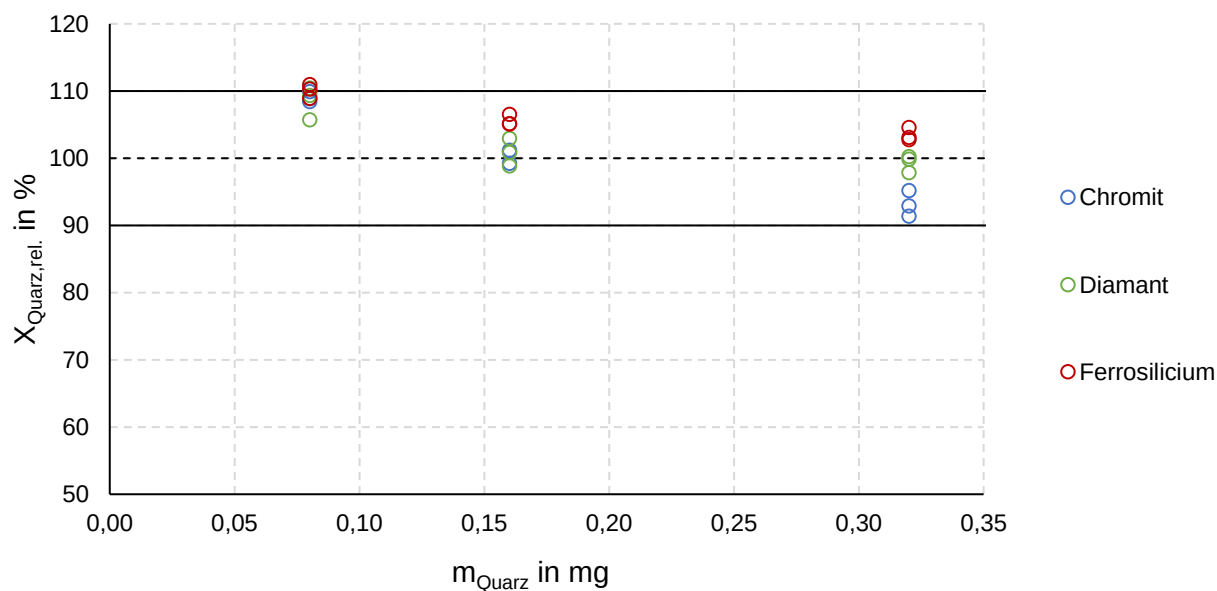


Abbildung 55: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **31,0 °2 θ** bei der Quantifizierung unter Verwendung der externen Kalibrierung für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

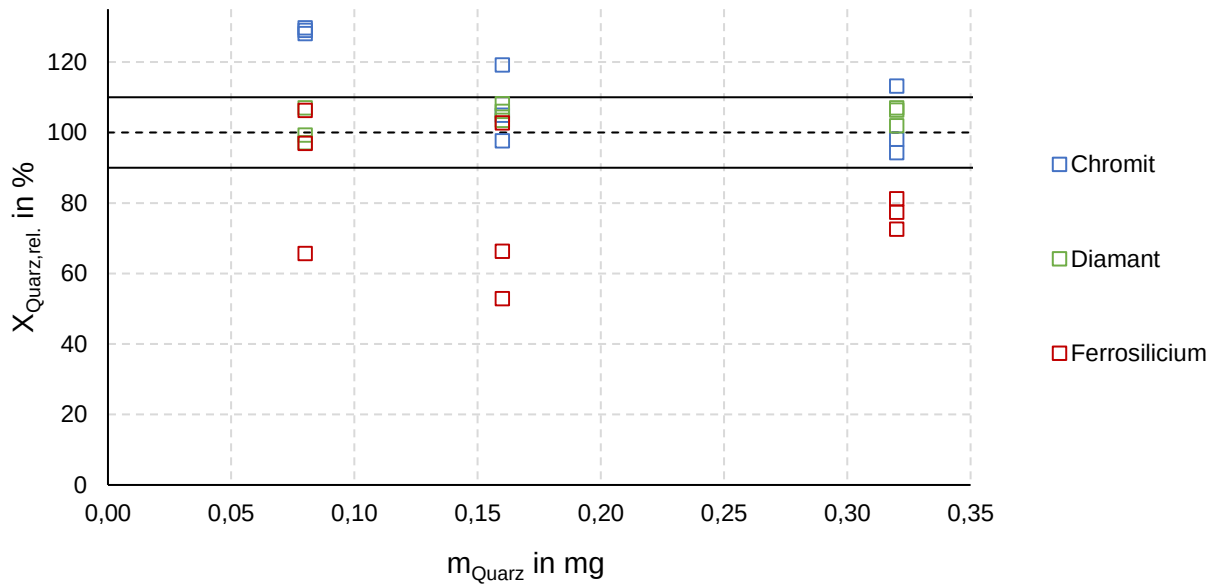


Abbildung 56: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **59,0 °2 θ** bei der Quantifizierung unter Verwendung der externen Kalibrierung für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

i. Quantifizierung mittels internem Standard

Dünnschichtpräparation

RIR-Ansatz

Tabelle 34: Zusammenstellung der berechneten RIR-Werte für die verschiedenen Reflexlagen des Quarzes (Q) in Kombination mit Korund (K) bzw. Anatas (A) als internem Standard für die Dünnschichtpräparation.

$RIR_{Q/K,1}$	$RIR_{Q/K,2}$	$RIR_{Q/K,3}$	$RIR_{Q/K,4}$	$RIR_{Q/A,1}$	$RIR_{Q/A,2}$	$RIR_{Q/A,3}$	$RIR_{Q/A,4}$
24,3/29,8	24,3/41,0	31,0/29,8	31,0/41,0	24,3/29,5	24,3/56,5	31,0/29,5	31,0/56,5
1,924	1,514	8,048	6,336	0,274	1,520	1,098	6,097

Kalibrierkurvenansatz

Tabelle 35: Zusammenstellung der Anstiege der Geradengleichungen aus dem Kalibrierkurvenansatz für die verschiedenen Reflexlagenverhältnisse des Quarz (Q) mit Korund (K) bzw. Anatas (A) als internem Standard für die Dünnschichtpräparation.

$a_{Q/K,1}$	$a_{Q/K,2}$	$a_{Q/K,3}$	$a_{Q/K,4}$	$a_{Q/A,1}$	$a_{Q/A,2}$	$a_{Q/A,3}$	$a_{Q/A,4}$
24,3/29,8	24,3/41,0	31,0/29,8	31,0/41,0	24,3/29,5	24,3/56,5	31,0/29,5	31,0/56,5
1,981	1,570	8,393	6,650	0,261	1,495	1,061	6,085

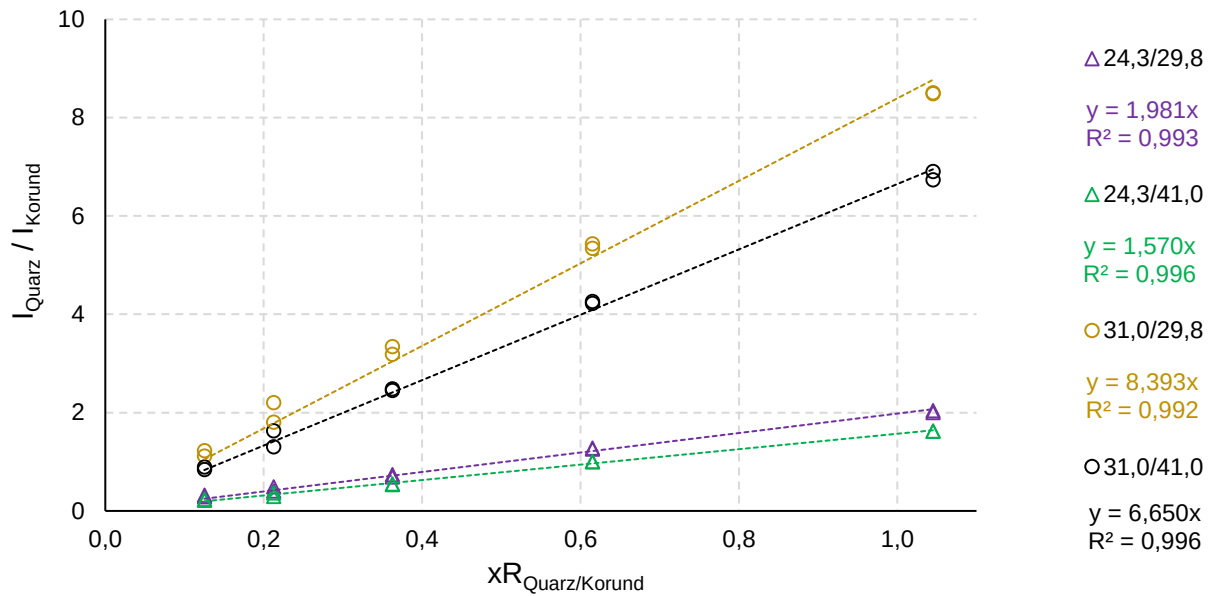


Abbildung 57: Auftragung des **Kalibrierkurvenansatzes** für die Quantifizierung von Quarz mit **Korund** als internem Standard für die **Dünnschichtpräparation**.

Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2 θ , $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2 θ

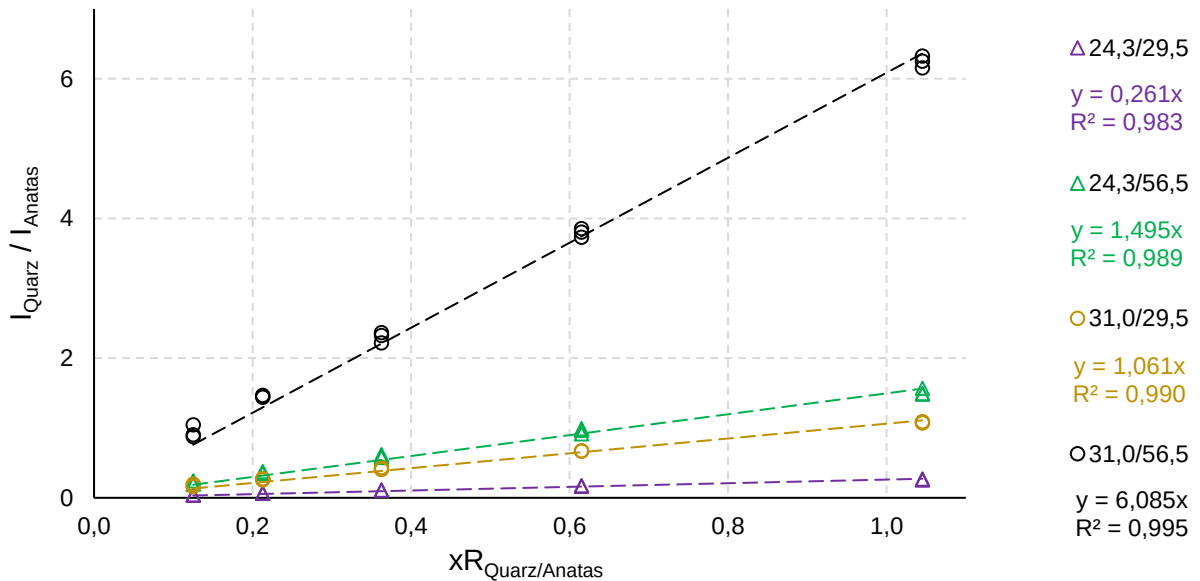


Abbildung 58: Auftragung des **Kalibrierkurvenansatzes** für die Quantifizierung von Quarz mit **Anatas** als internem Standard für die **Dünnschichtpräparation**.

Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2 θ , $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2 θ

Wiederfindung

RIR-Ansatz

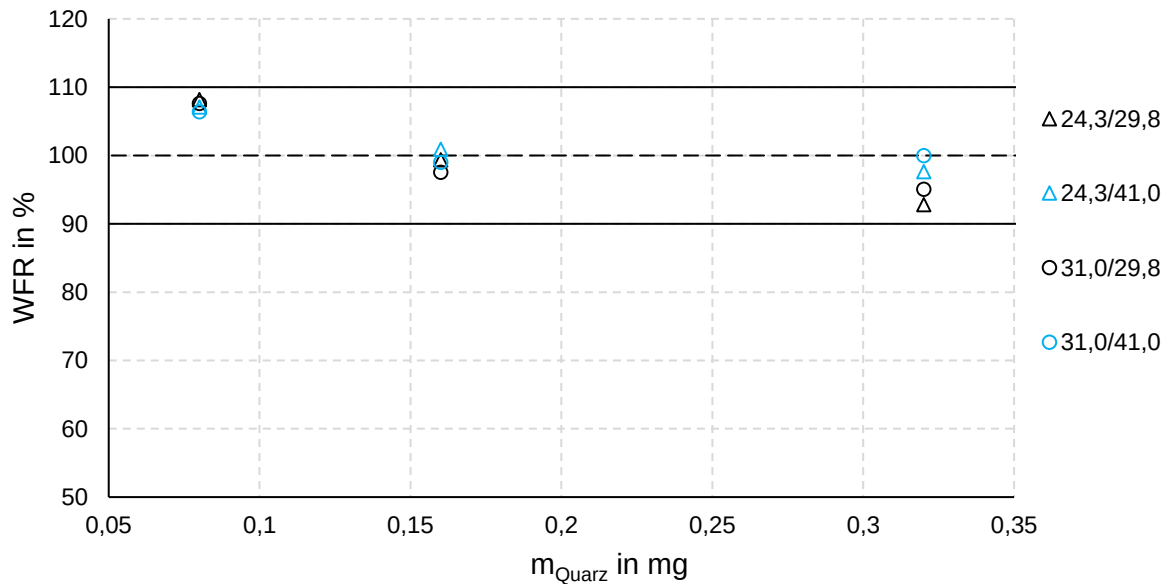


Abbildung 59: Auftragung der **Wiederfindungsraten** bei verschiedenen Belegungen für die Hauptreflexlagen des Quarzes bei der Quantifizierung über den **RIR-Ansatz** mit dem internen Standard **Korund** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 $^{\circ}2\theta$, $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 $^{\circ}2\theta$; schwarz = Verhältnis mit Korundreflex bei 29,8 $^{\circ}2\theta$, blau = Verhältnis mit Korundreflex bei 41,0 $^{\circ}2\theta$

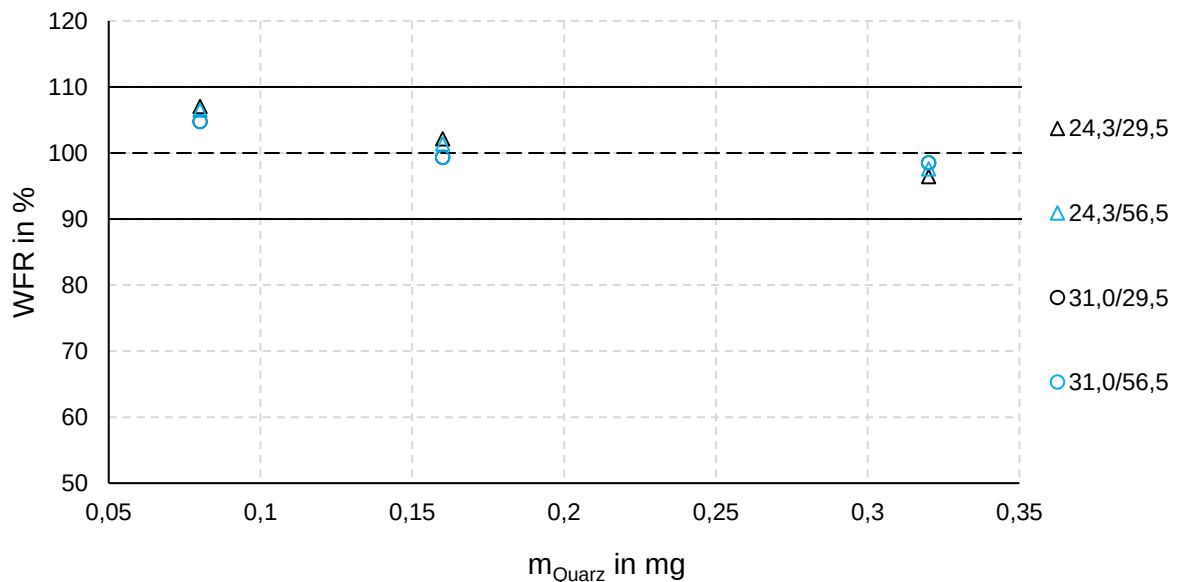


Abbildung 60: Auftragung der **Wiederfindungsraten** bei verschiedenen Belegungen für die Hauptreflexlagen des Quarzes bei der Quantifizierung über den **RIR-Ansatz** mit dem internen Standard **Anatas** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 $^{\circ}2\theta$, $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 $^{\circ}2\theta$; schwarz = Verhältnis mit Anatasreflex bei 29,5 $^{\circ}2\theta$, blau = Verhältnis mit Anatasreflex bei 56,5 $^{\circ}2\theta$

Kalibrierkurvenansatz

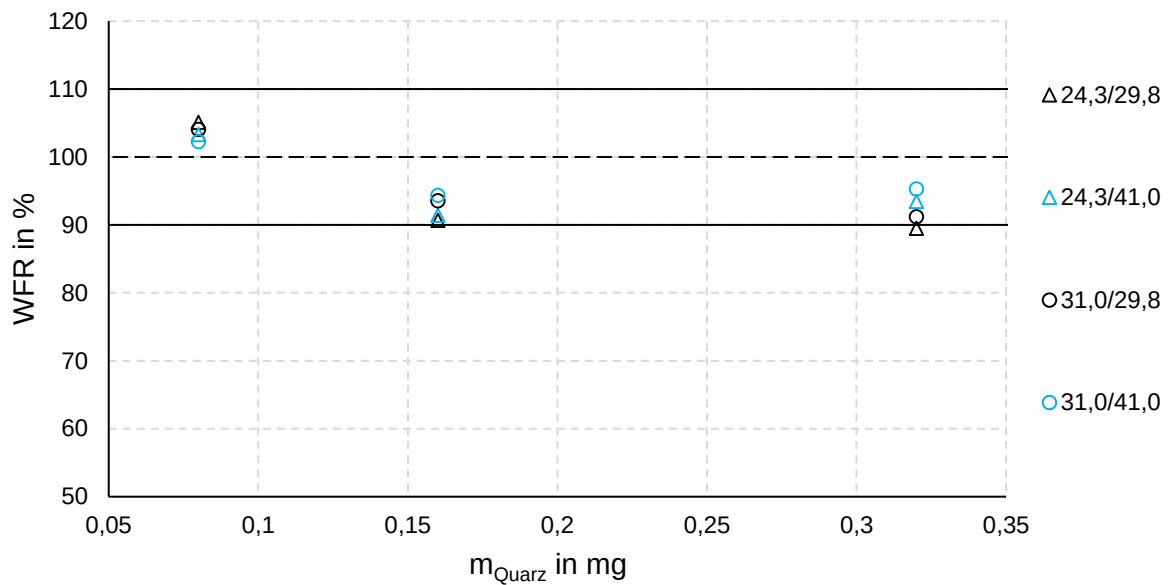


Abbildung 61: Auftragung der **Wiederfindungsraten** bei verschiedenen Belegungen für die Hauptreflexlagen des Quarzes bei der Quantifizierung über den **Kalibrierkurvenansatz** mit dem internen Standard **Korund** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2 θ , $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2 θ ; schwarz = Verhältnis mit Korundreflex bei 29,8 °2 θ , blau = Verhältnis mit Korundreflex bei 41,0 °2 θ

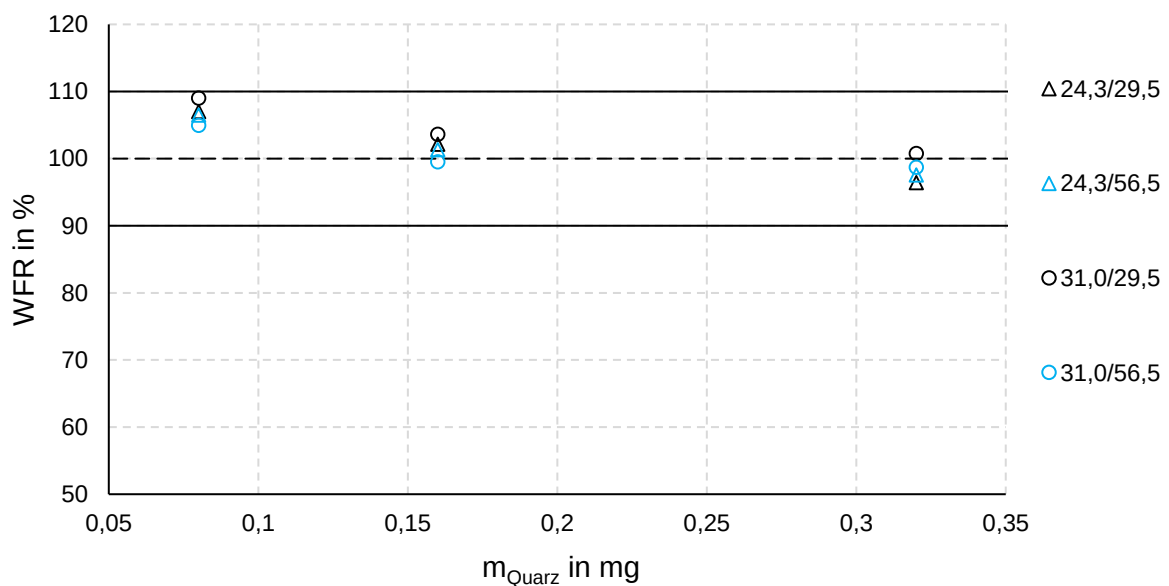


Abbildung 62: Auftragung der **Wiederfindungsraten** bei verschiedenen Belegungen für die Hauptreflexlagen des Quarzes bei der Quantifizierung über den **Kalibrierkurvenansatz** mit dem internen Standard **Anatas** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2 θ , $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2 θ ; schwarz = Verhältnis mit Korundreflex bei 29,8 °2 θ , blau = Verhältnis mit Korundreflex bei 41,0 °2 θ

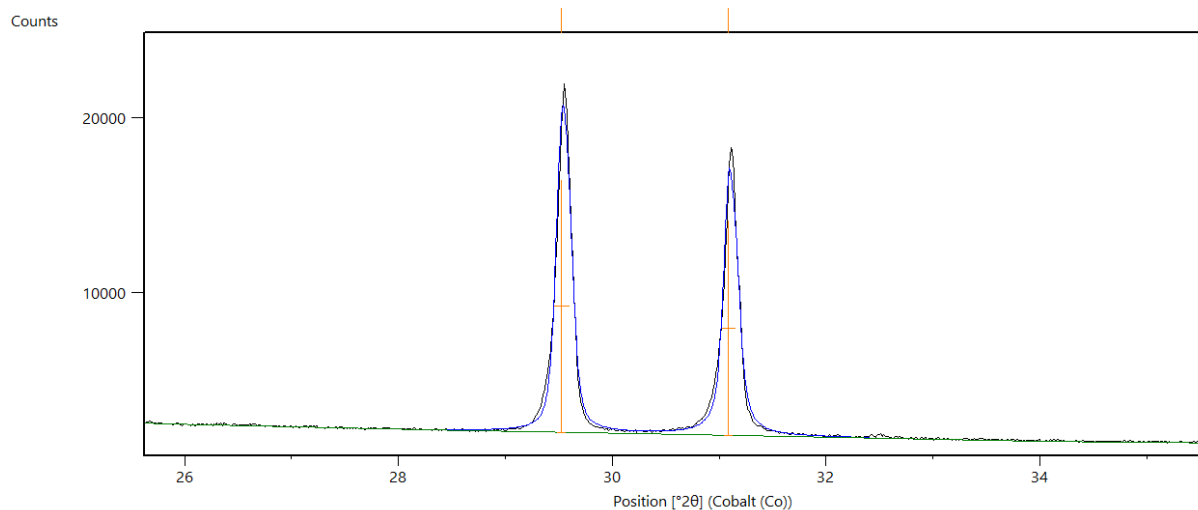


Abbildung 63: Leichte Überlappung des Korundreflexes bei $29,8^\circ 2\theta$ (links, 0,4 mg) mit dem Quarzreflex bei $31,0^\circ 2\theta$ (rechts, 0,320 mg) für die Quantifizierung mittels internem Standard unter Anwendung der Dünnschichtpräparation.

Matrizeinfluss – Realproben

RIR-Ansatz (Korund)

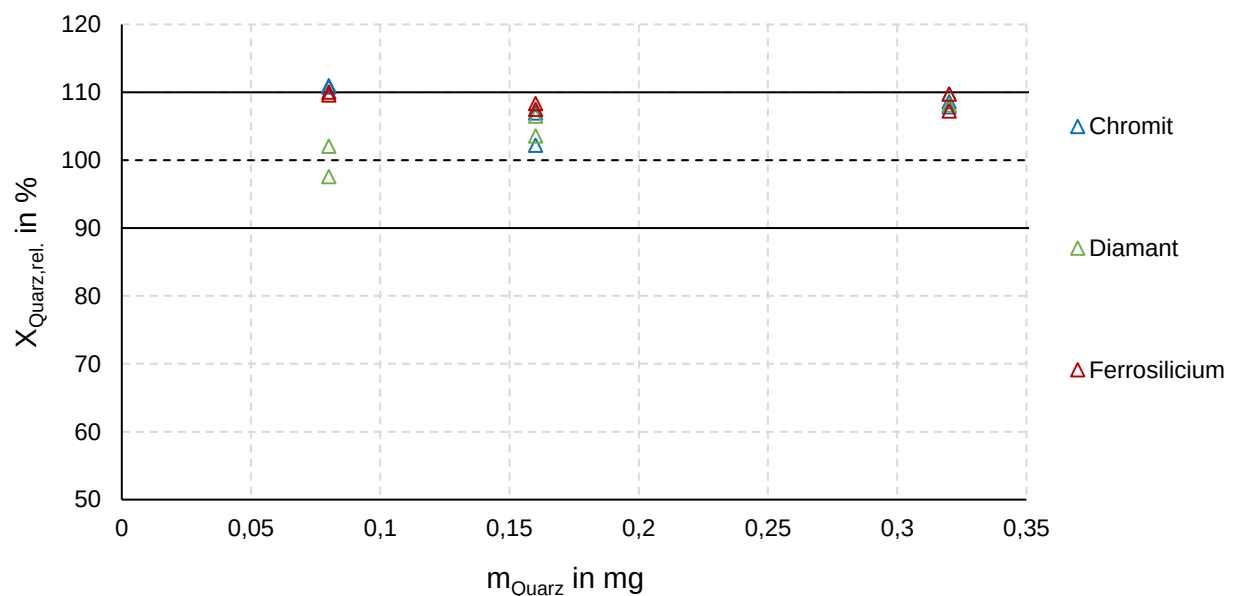


Abbildung 64: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von $24,3^\circ 2\theta$ bei der Quantifizierung mit **Korund** als internem Standard bei $29,8^\circ 2\theta$ unter Verwendung des **RIR-Ansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

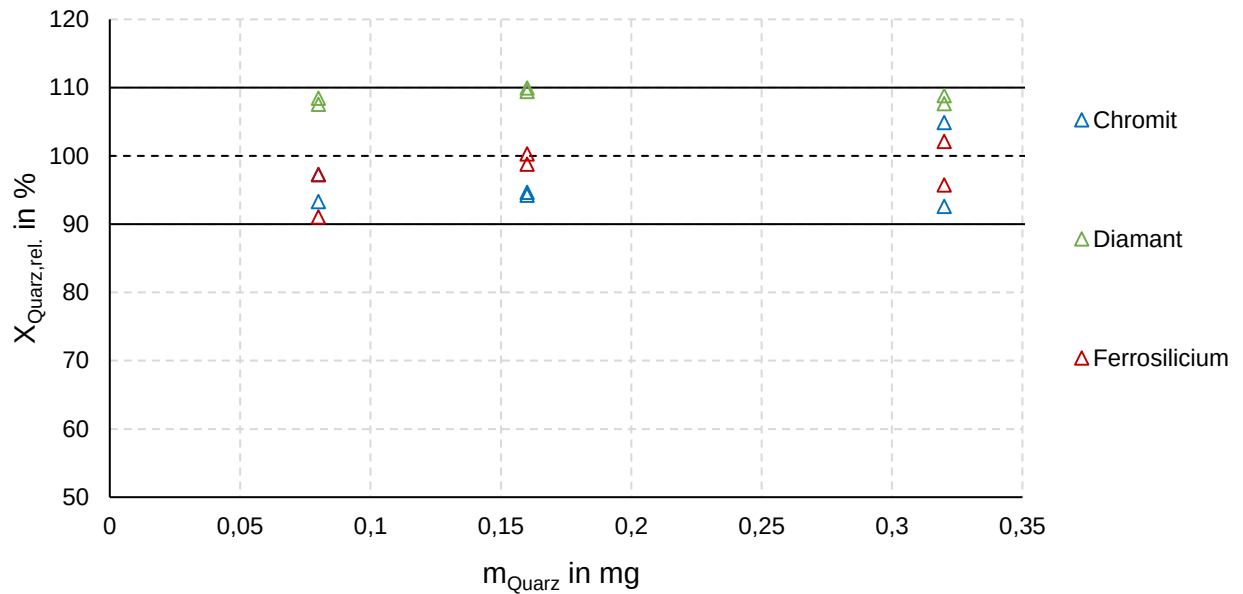


Abbildung 65: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **24,3 °2 θ** bei der Quantifizierung mit **Korund** als internem Standard bei **41,0 °2 θ** unter Verwendung des **RIR-Ansatz** für die Dünnschichtpräparation. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

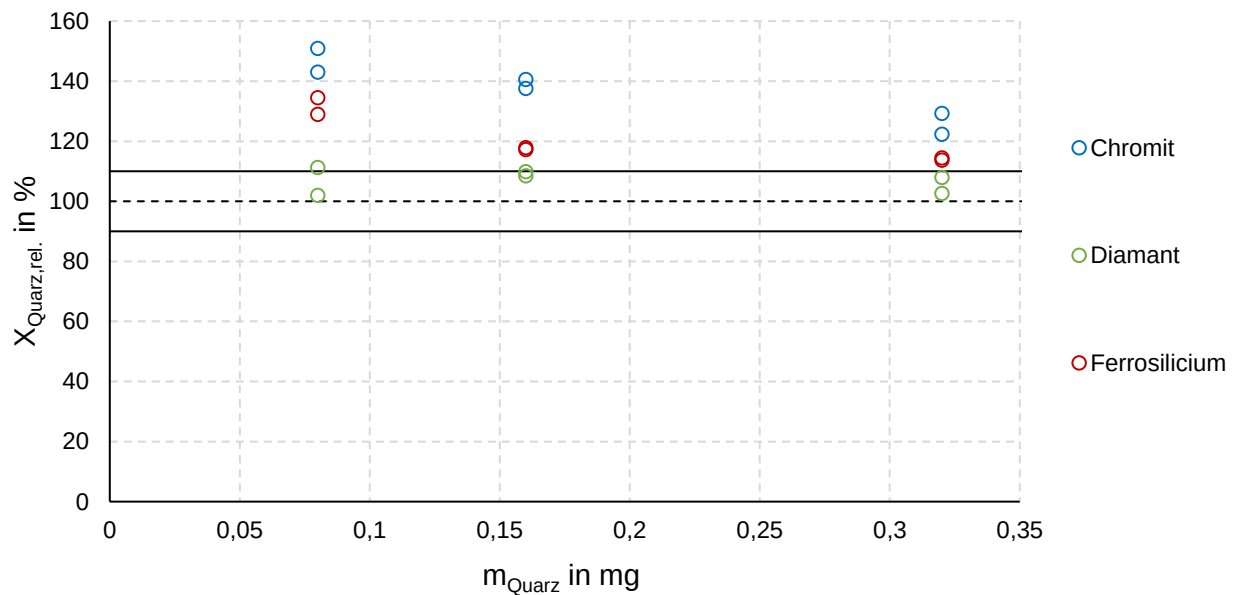


Abbildung 66: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **31,0 °2 θ** bei der Quantifizierung mit **Korund** als internem Standard bei **29,8 °2 θ** unter Verwendung des **RIR-Ansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

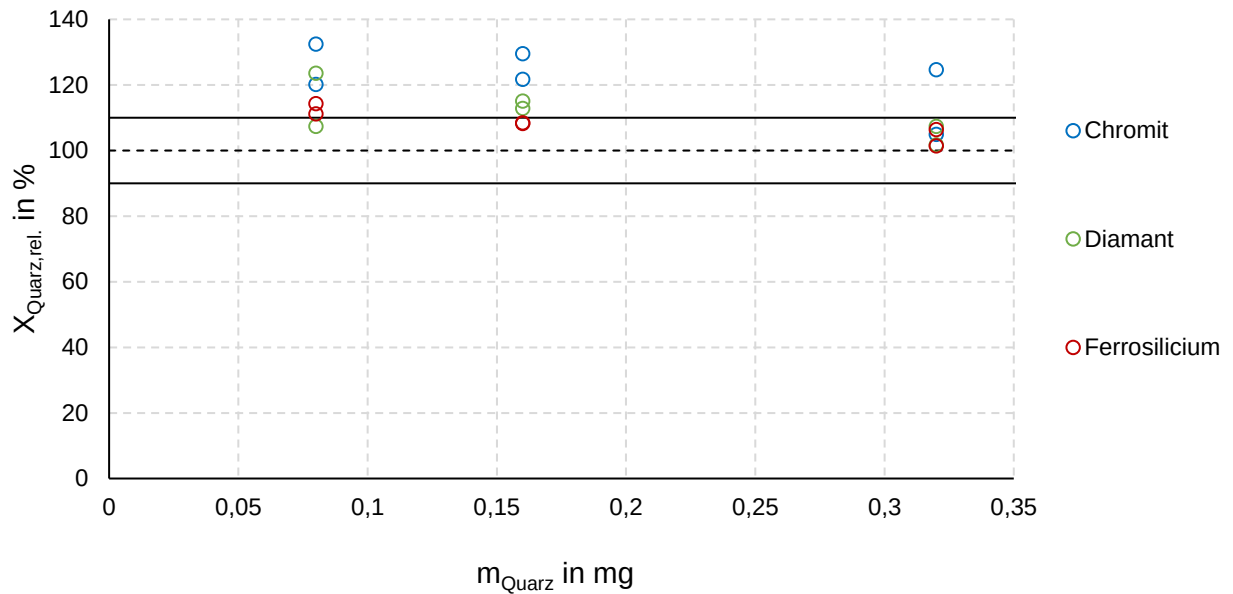


Abbildung 67: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **31,0 °2θ** bei der Quantifizierung mit **Korund** als internem Standard bei **41,0 °2θ** unter Verwendung des **RIR-Ansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

RIR-Ansatz (Anatas)

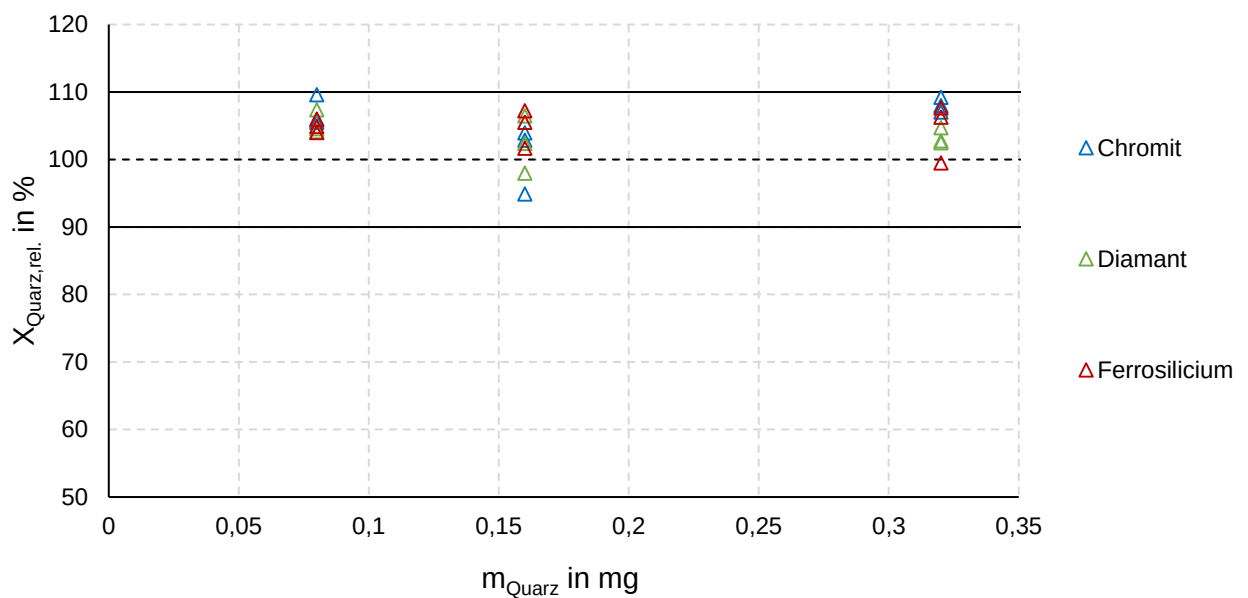


Abbildung 68: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **24,3 °2θ** bei der Quantifizierung mit **Anatas** als internem Standard bei **29,5 °2θ** unter Verwendung des **RIR-Ansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

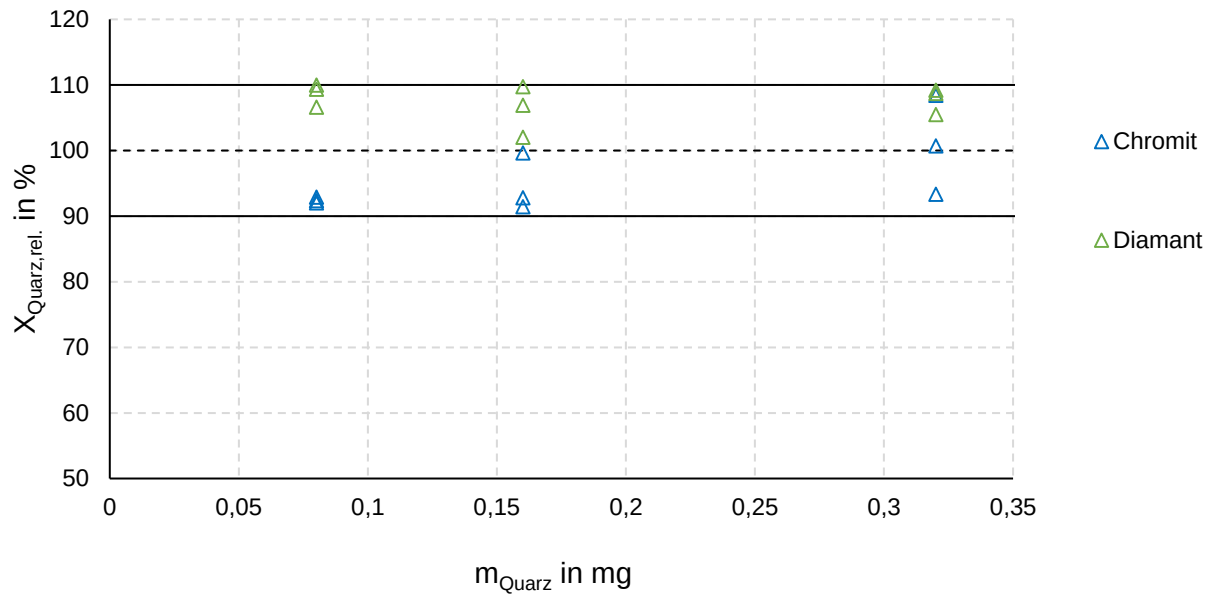


Abbildung 69: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **24,3 °2θ** bei der Quantifizierung mit **Anatas** als internem Standard bei **56,5 °2θ** unter Verwendung des **RIR-Ansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

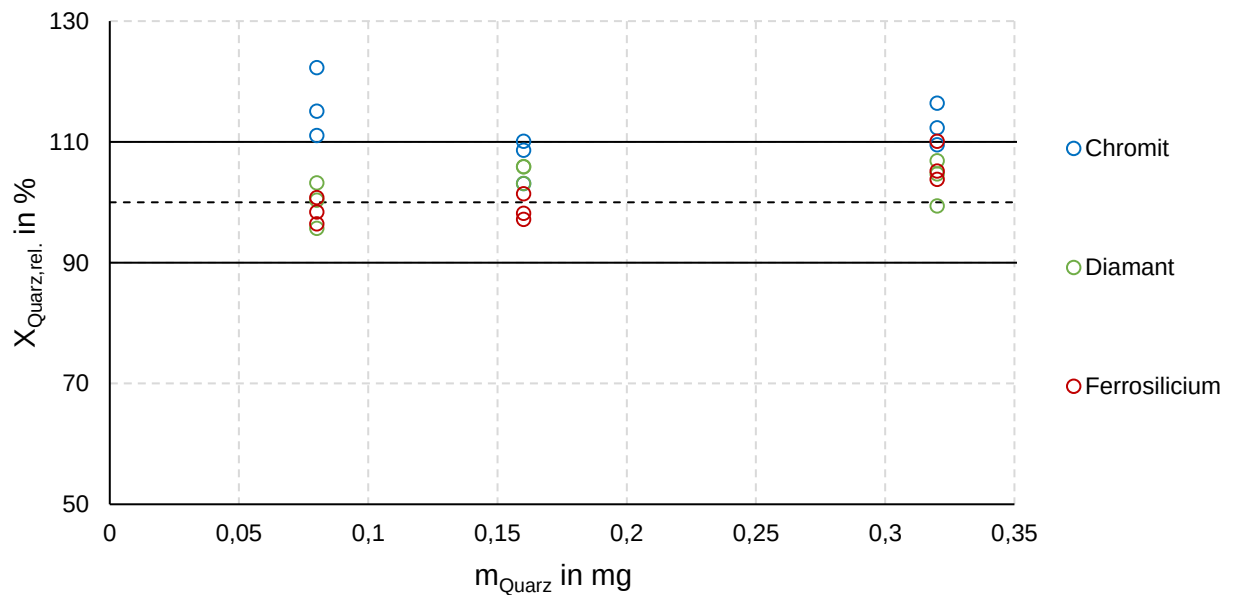


Abbildung 70: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **31,0 °2θ** bei der Quantifizierung mit **Anatas** als internem Standard bei **29,5 °2θ** unter Verwendung des **RIR-Ansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

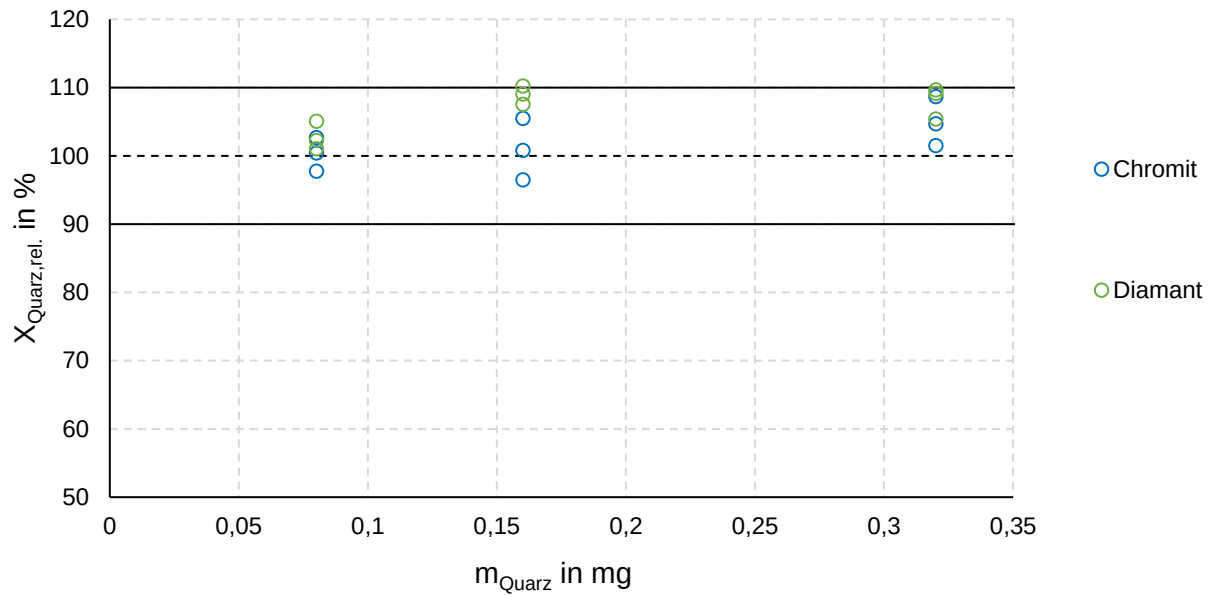


Abbildung 71: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **31,0 °2 θ** bei der Quantifizierung mit **Anatas** als internem Standard bei **56,5 °2 θ** unter Verwendung des **RIR-Ansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

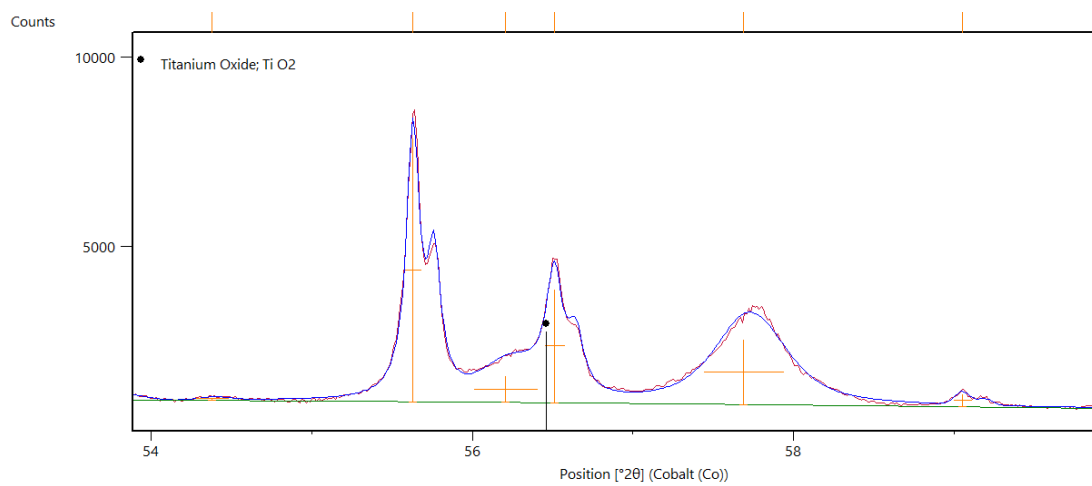


Abbildung 72: Überlagerung des internen Standards Anatas (schwarze Reflexmarkierung bei 56,5 °2 θ) mit der Realprobe Ferrosilicium für die Dünnschichtpräparation.

Kalibrierkurvenansatz (Korund)

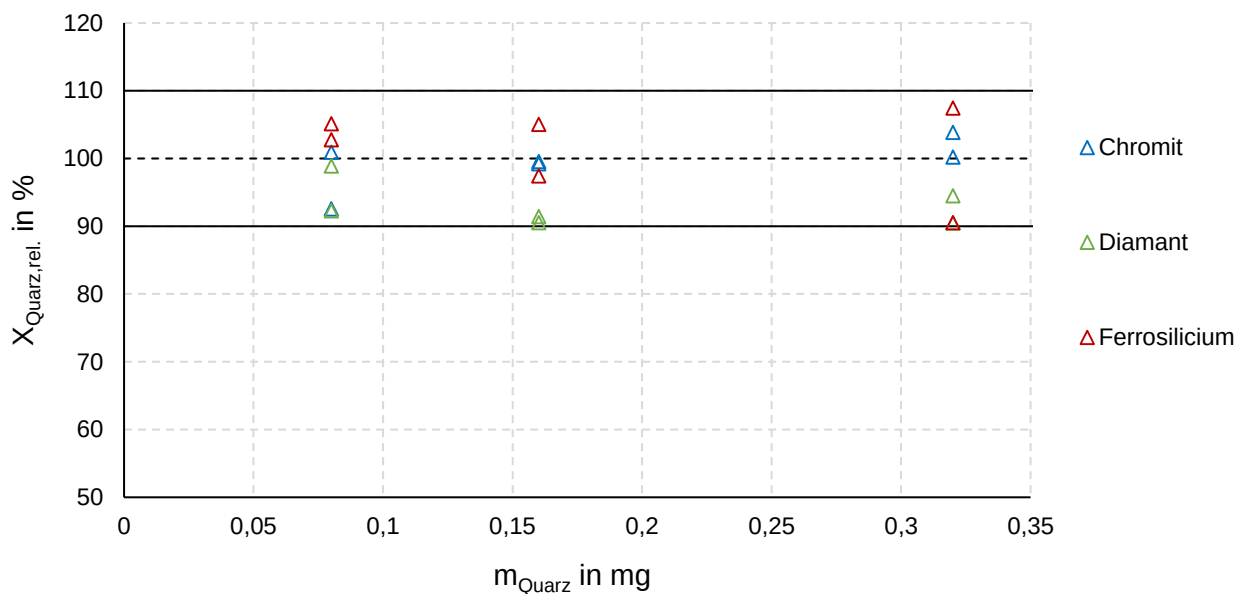


Abbildung 73: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **24,3 °2 θ** bei der Quantifizierung mit **Korund** als internem Standard bei **29,8 °2 θ** unter Verwendung des **Kalibrierkurvenansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

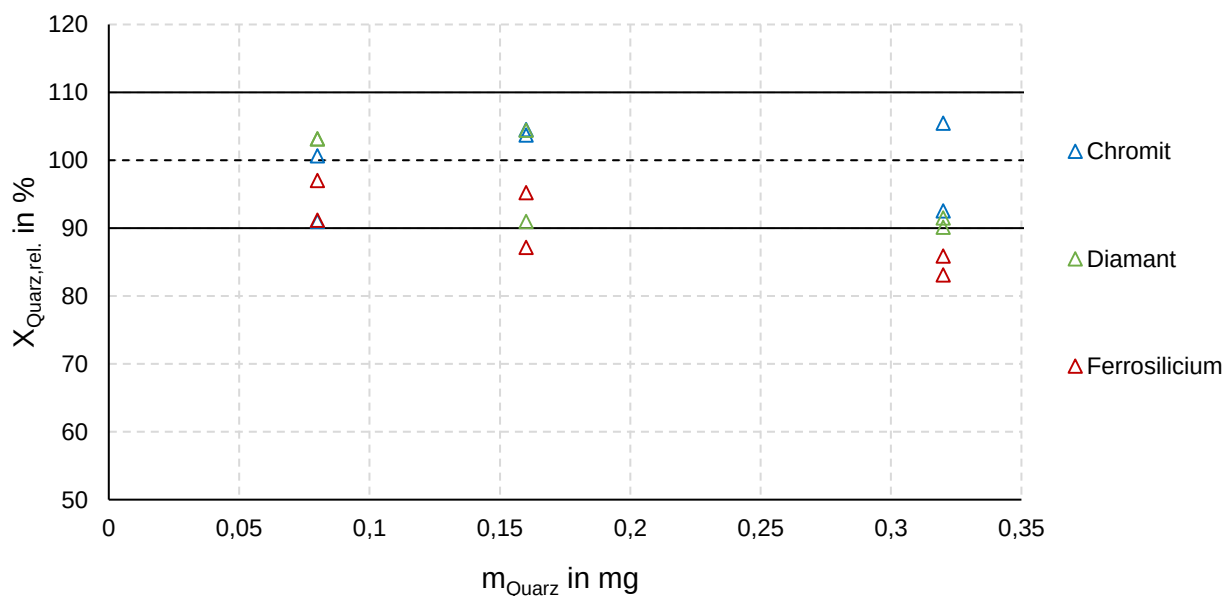


Abbildung 74: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **24,3 °2 θ** bei der Quantifizierung mit **Korund** als internem Standard bei **41,0 °2 θ** unter Verwendung des **Kalibrierkurvenansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

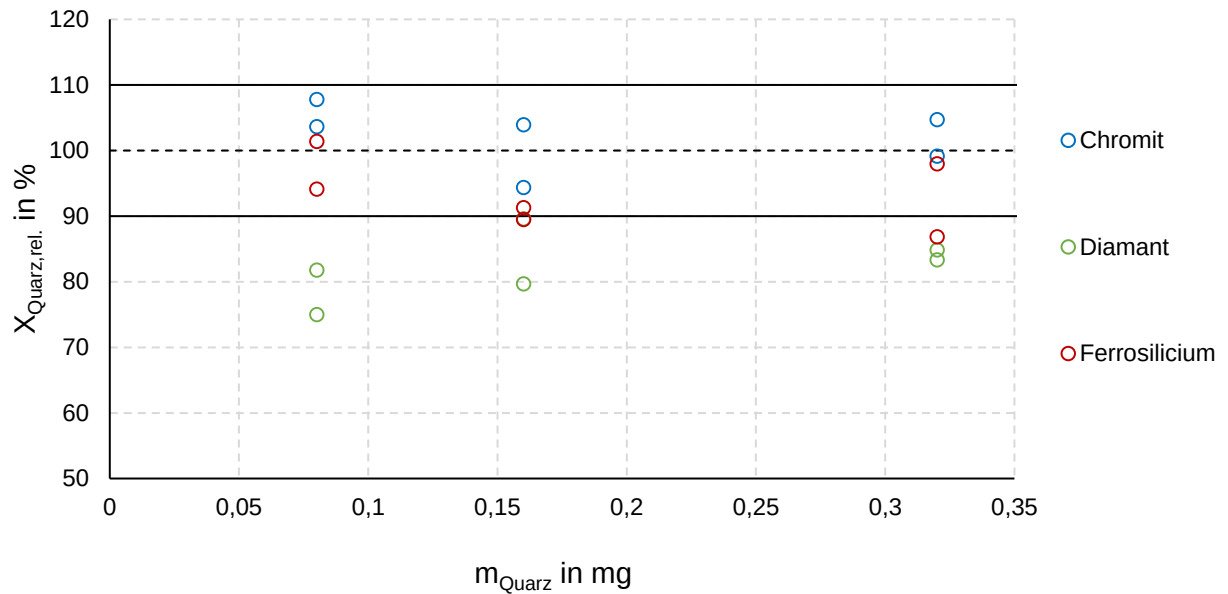


Abbildung 75: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **31,0 °2 θ** bei der Quantifizierung mit **Korund** als internem Standard bei **29,8 °2 θ** unter Verwendung des **Kalibrierkurvenansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

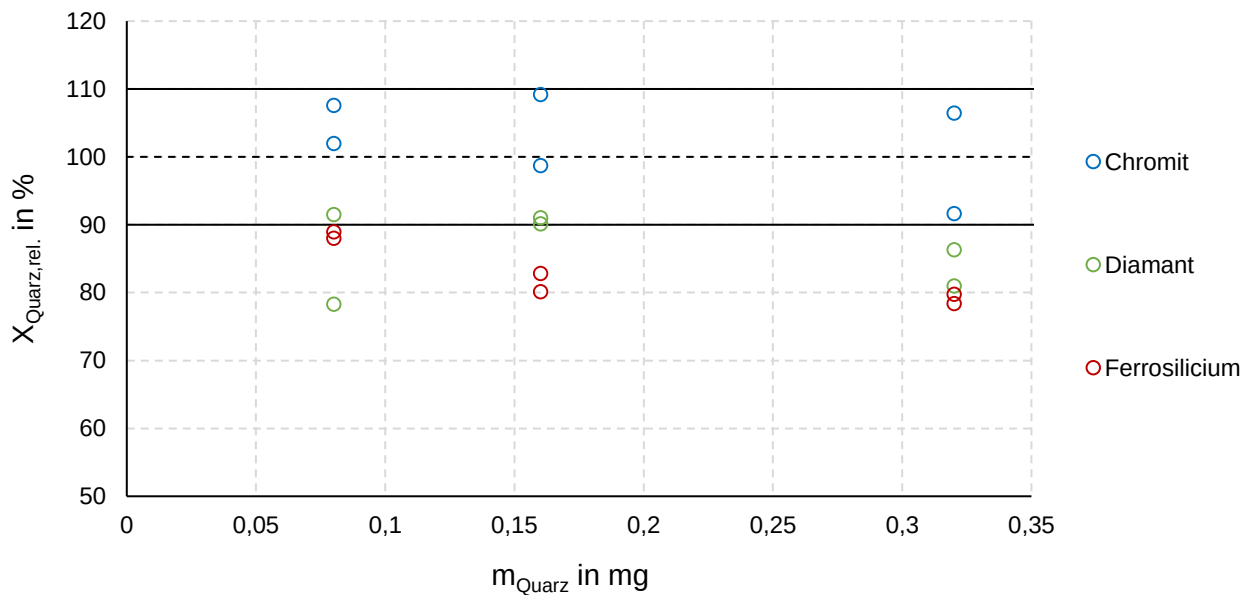


Abbildung 76: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **31,0 °2 θ** bei der Quantifizierung mit **Korund** als internem Standard bei **41,0 °2 θ** unter Verwendung des **Kalibrierkurvenansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

Kalibrierkurvenansatz (Anatas)

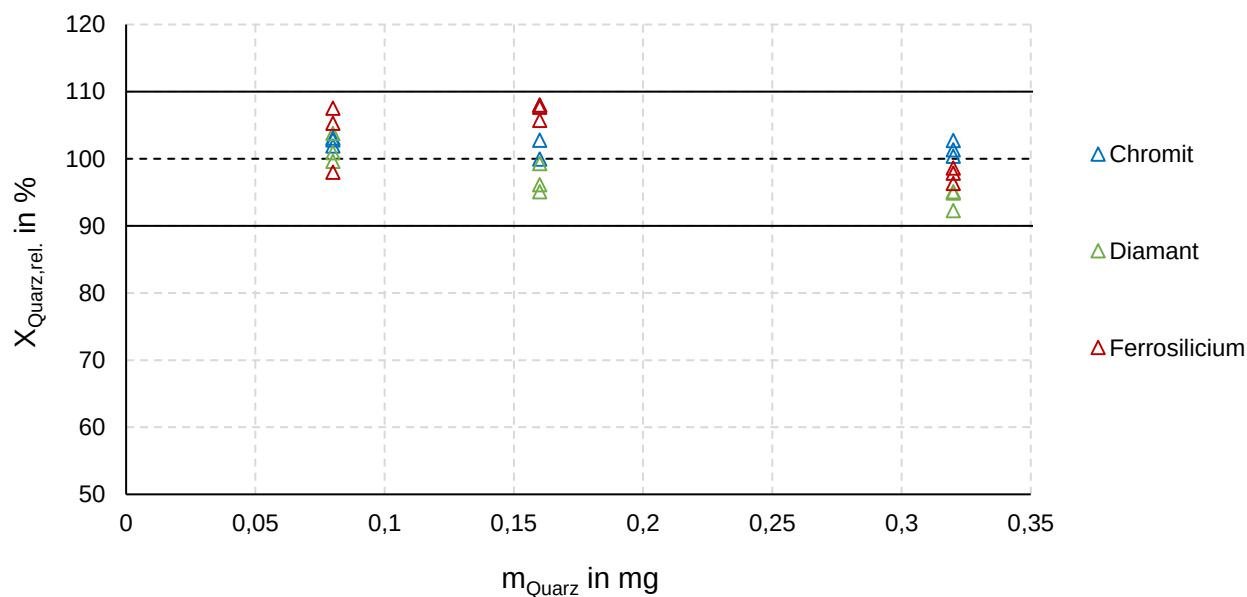


Abbildung 77: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **24,3 °2θ** bei der Quantifizierung mit **Anatas** als internem Standard bei **29,5 °2θ** unter Verwendung des **Kalibrierkurvenansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

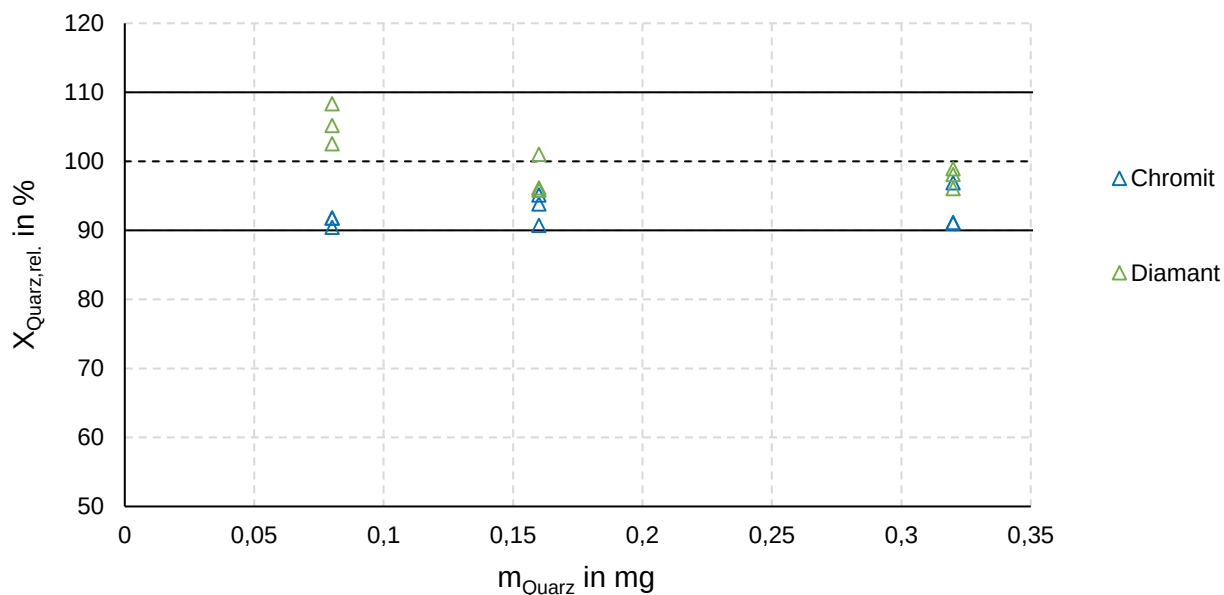


Abbildung 78: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **24,3 °2θ** bei der Quantifizierung mit **Anatas** als internem Standard bei **56,5 °2θ** unter Verwendung des **Kalibrierkurvenansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

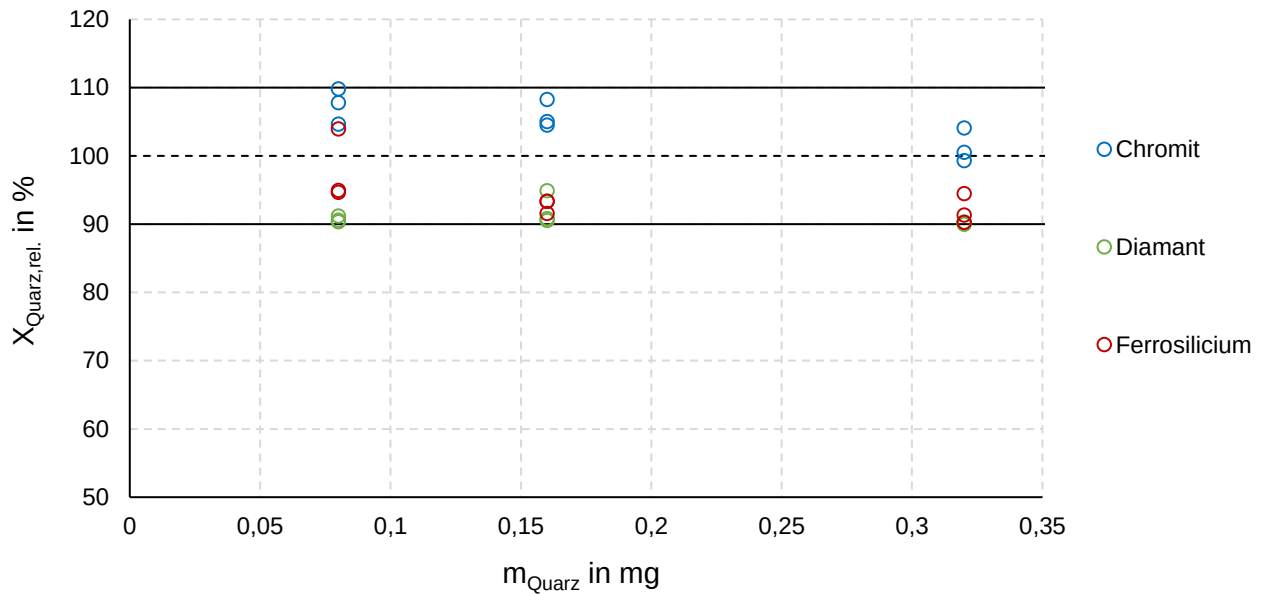


Abbildung 79: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **31,0 °2 θ** bei der Quantifizierung mit **Anatas** als internem Standard bei **29,5 °2 θ** unter Verwendung des **Kalibrierkurvenansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

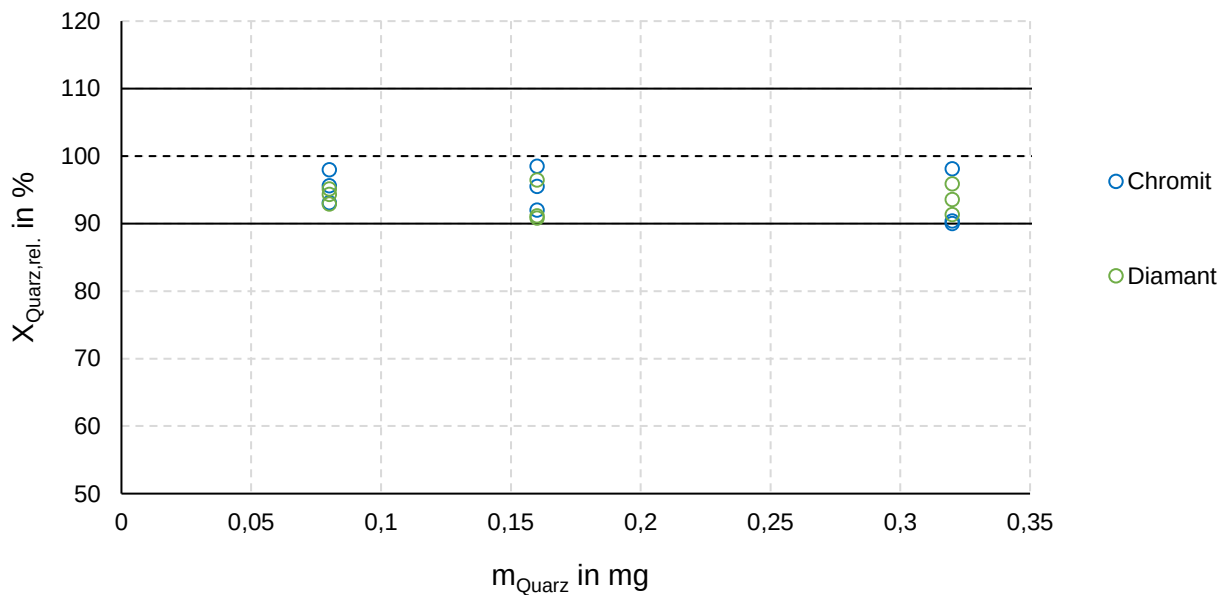


Abbildung 80: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **31,0 °2 θ** bei der Quantifizierung mit **Anatas** als internem Standard bei **56,5 °2 θ** unter Verwendung des **Kalibrierkurvenansatz** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

Dickschichtpräparation

RIR-Ansatz

Tabelle 36: Zusammenstellung der berechneten RIR-Werte für die verschiedenen Reflexlagen des Quarzes (Q) in Kombination mit Korund (K) bzw. Anatas (A) als internem Standard für die Dickschichtpräparation.

$RIR_{Q/K,1}$	$RIR_{Q/K,2}$	$RIR_{Q/K,3}$	$RIR_{Q/K,4}$	$RIR_{Q/A,1}$	$RIR_{Q/A,2}$	$RIR_{Q/A,3}$	$RIR_{Q/A,4}$
24,3/29,8	24,3/41,0	31,0/29,8	31,0/41,0	24,3/29,5	24,3/56,5	31,0/29,5	31,0/56,5
1,238	0,661	6,347	3,392	0,166	0,593	0,871	3,111

Kalibrierkurvenansatz

Tabelle 37: Zusammenstellung der Anstiege der Geradengleichungen aus dem Kalibrierkurvenansatz für die verschiedenen Reflexlagen des Quarzes (Q) in Kombination mit Korund (K) bzw. Anatas (A) als internem Standard für die Dickschichtpräparation.

$a_{Q/K,1}$	$a_{Q/K,2}$	$a_{Q/K,3}$	$a_{Q/K,4}$	$a_{Q/A,1}$	$a_{Q/A,2}$	$a_{Q/A,3}$	$a_{Q/A,4}$
24,3/29,8	24,3/41,0	31,0/29,8	31,0/41,0	24,3/29,5	24,3/56,5	31,0/29,5	31,0/56,5
1,188	0,662	6,105	3,399	0,164	0,588	0,864	3,102

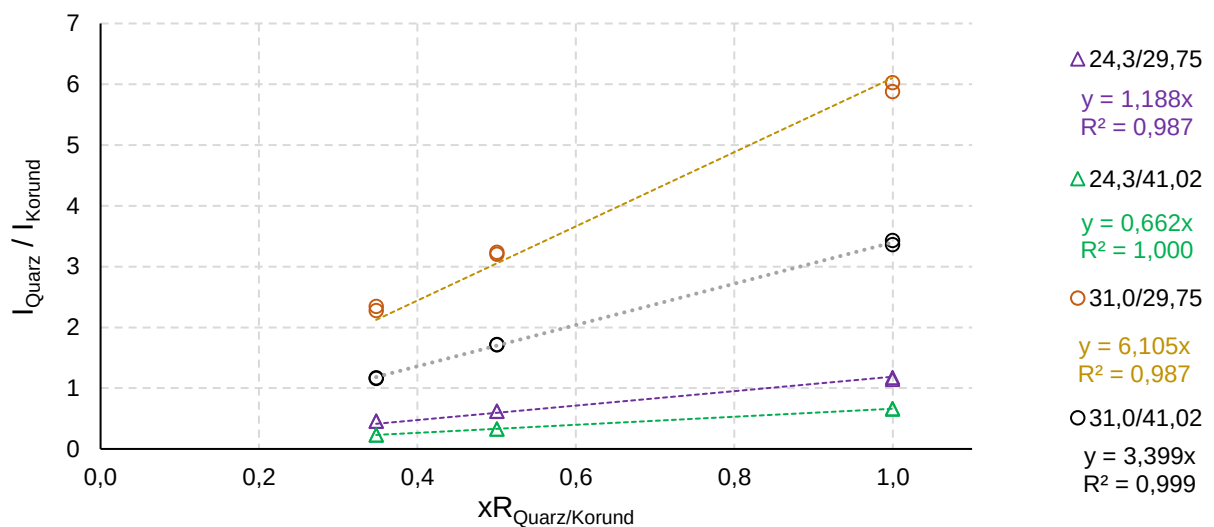


Abbildung 81: Auftragung des **Kalibrierkurvenansatzes** für die Quantifizierung von Quarz mit **Korund** als internem Standard für die **Dickschichtpräparation**. Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2 θ , $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2 θ

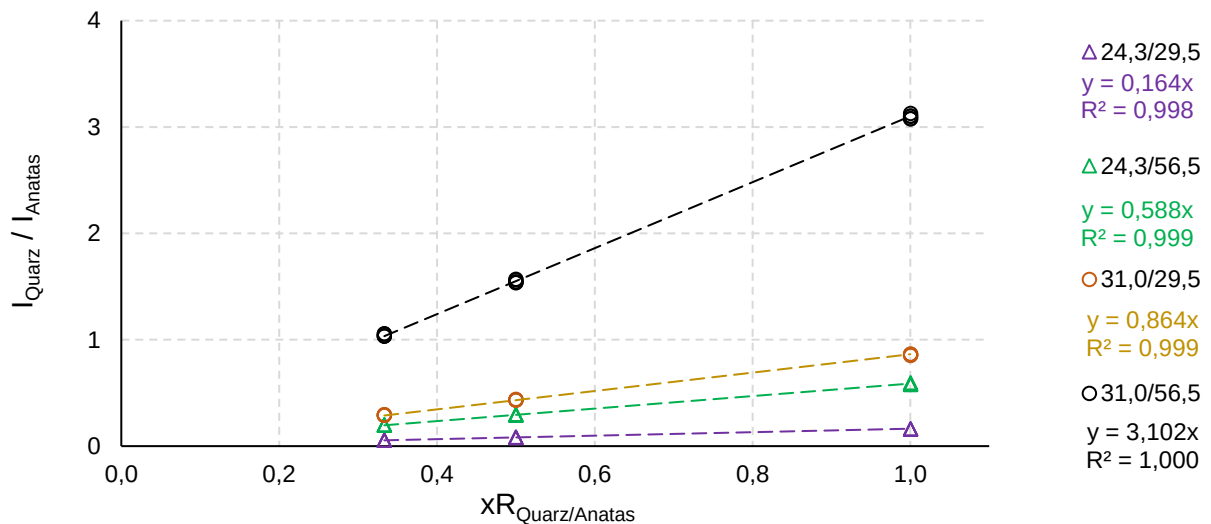


Abbildung 82: Auftragung des **Kalibrierkurvenansatzes** für die Quantifizierung von Quarz mit **Anatas** als internem Standard für die **Dünnschichtpräparation**. Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2 θ , $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2 θ

Wiederfindung

RIR-Ansatz

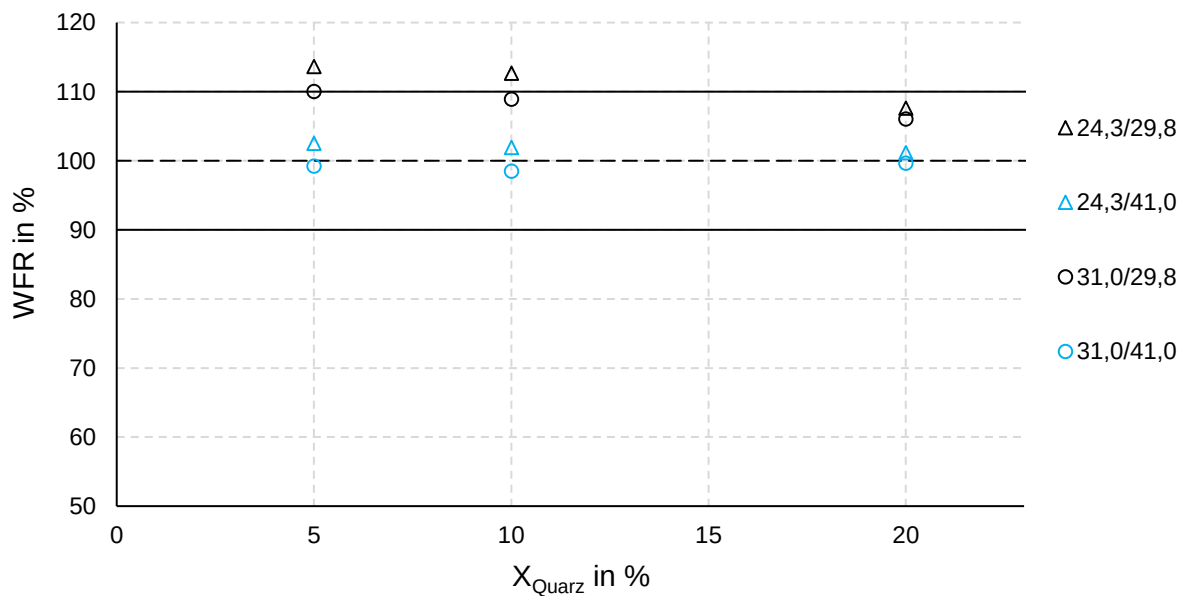


Abbildung 83: Auftragung der **Wiederfindungsraten** bei verschiedenen Quarzgehalten bei der Quantifizierung über den **RIR-Ansatz** mit dem internen Standard **Korund** für die **Dickschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2 θ , $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2 θ
 schwarz = Verhältnis mit Korundreflex bei 29,8 °2 θ , blau = Verhältnis mit Korundreflex bei 41,0 °2 θ

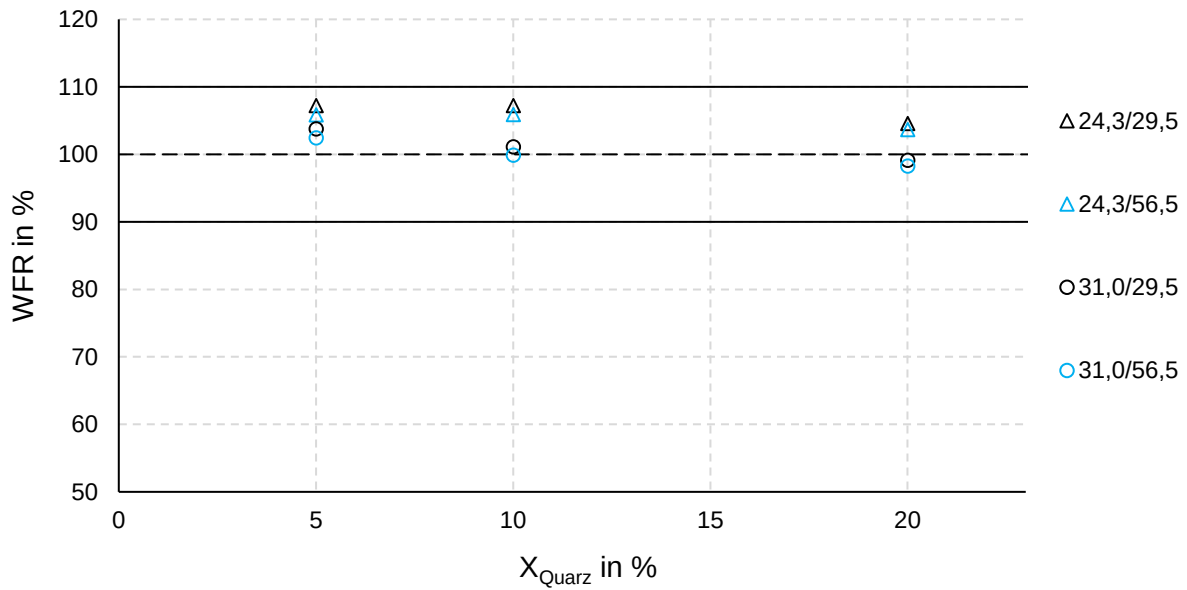


Abbildung 84: Auftragung der **Wiederfindungsraten** bei verschiedenen Quarzgehalten bei der Quantifizierung über den **RIR-Ansatz** mit dem internen Standard **Anatas** für die **Dickschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2θ, ○ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2θ
schwarz = Verhältnis mit Anatasreflex bei 29,5 °2θ, blau = Verhältnis mit Anatasreflex bei 56,5 °2θ

Kalibrierkurvenansatz

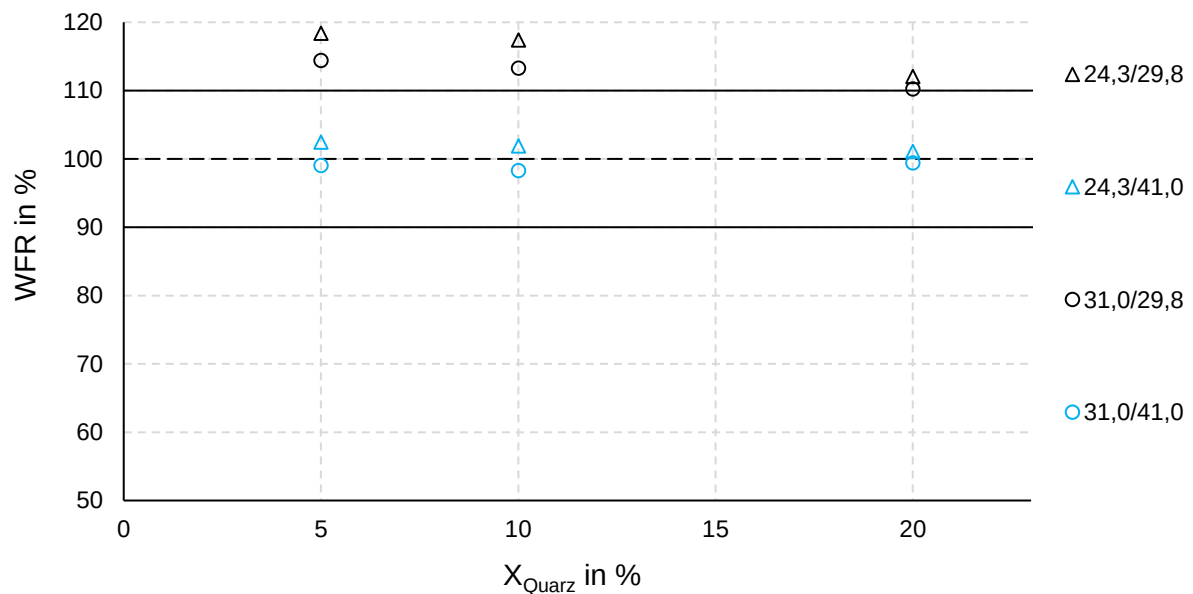


Abbildung 85: Auftragung der **Wiederfindungsraten** bei verschiedenen Quarzgehalten bei der Quantifizierung über den **Kalibrierkurvenansatz** mit dem internen Standard **Korund** für die **Dickschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2θ, ○ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2θ
schwarz = Verhältnis mit Korundreflex bei 29,8 °2θ, blau = Verhältnis mit Korundreflex bei 41,0 °2θ

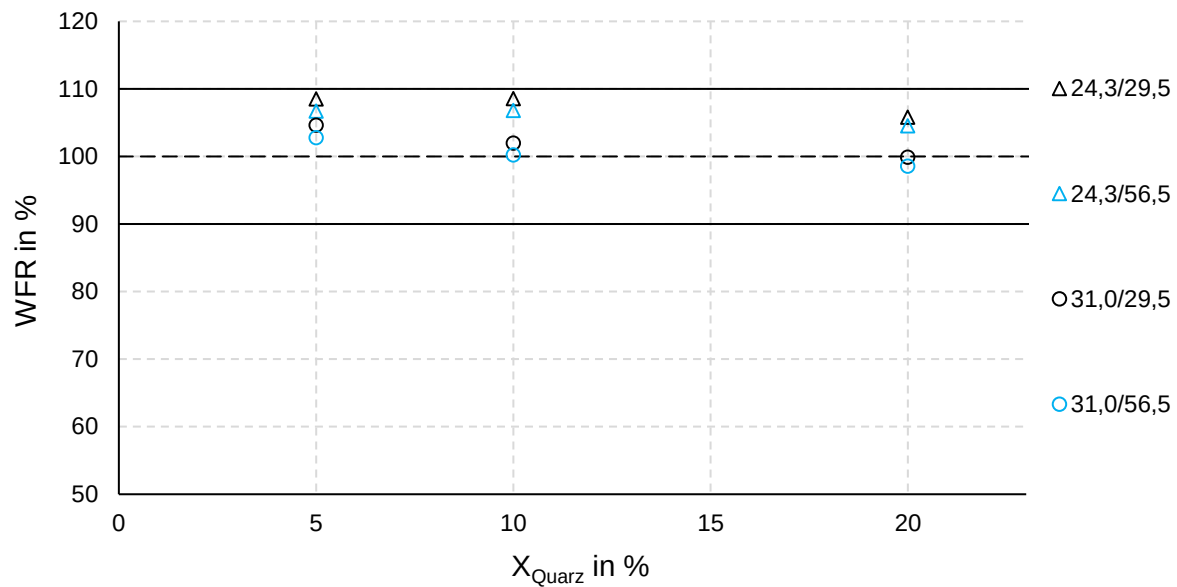


Abbildung 86: Auftragung der **Wiederfindungsraten** bei verschiedenen Quarzgehalten bei der Quantifizierung über den **Kalibrierkurvenansatz** mit dem internen Standard **Anatas** für die **Dickschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2 θ , $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2 θ
schwarz = Verhältnis mit Anatasreflex bei 29,5 °2 θ , blau = Verhältnis mit Anatasreflex bei 56,5 °2 θ

Matrizeinfluss – Realproben

RIR-Ansatz (Korund)

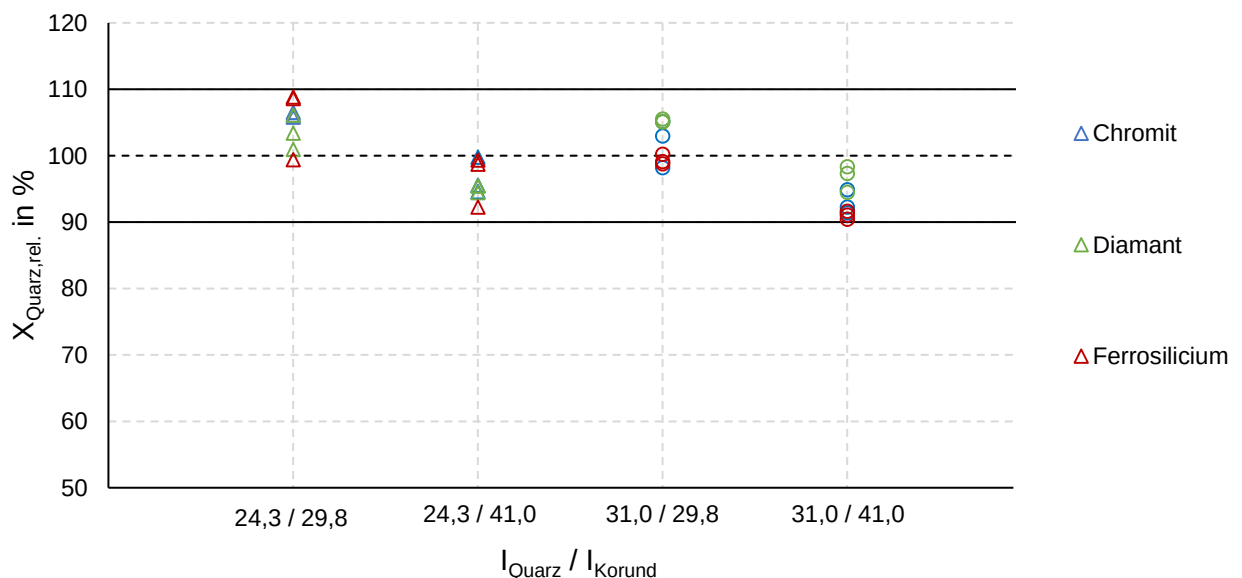


Abbildung 87: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** für die verschiedenen Reflexverhältnisse bei der Quantifizierung mit **Korund** als internem Standard unter Verwendung des **RIR-Ansatz** für die **Dickschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). (Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2 θ , $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2 θ , Farbe abhängig von verwendeter Realprobe)

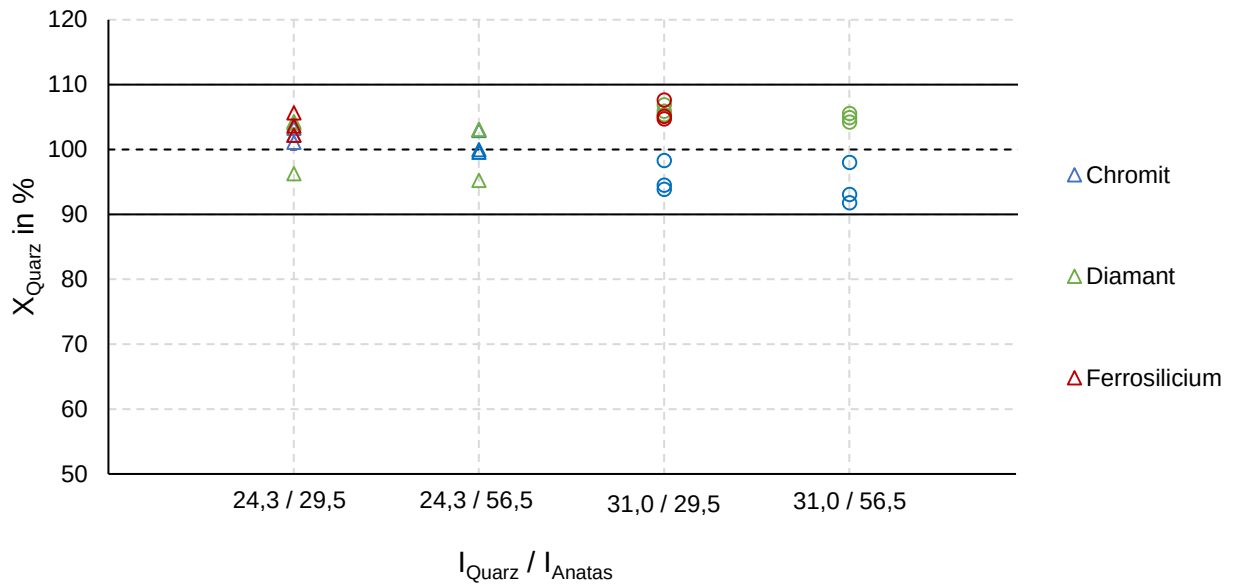


Abbildung 88: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** für die verschiedenen Reflexverhältnisse bei der Quantifizierung mit **Anatas** als internem Standard unter Verwendung des **RIR-Ansatz** für die **Dickschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). ($\triangle$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2 θ , $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2 θ , Farbe abhängig von verwendeter Realprobe)

Kalibrierkurvenansatz

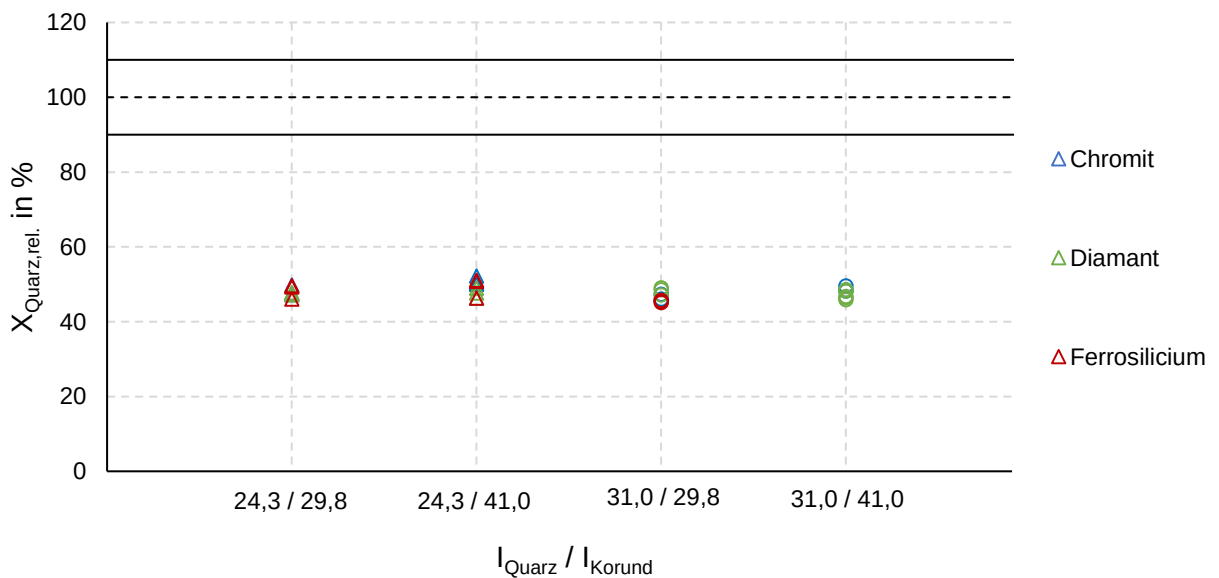


Abbildung 89: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** für die verschiedenen Reflexverhältnisse bei der Quantifizierung mit **Korund** als internem Standard unter Verwendung des **Kalibrierkurvenansatz** für die **Dickschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). ($\triangle$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2 θ , $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2 θ , Farbe abhängig von verwendeter Realprobe)

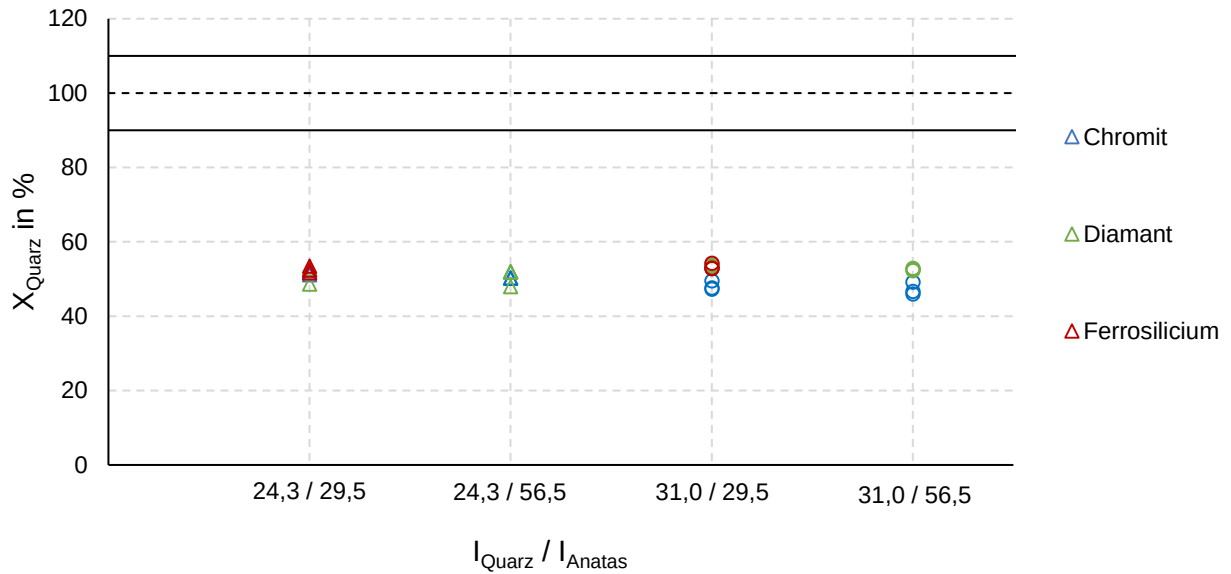


Abbildung 90: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** für die verschiedenen Reflexverhältnisse bei der Quantifizierung mit **Anatas** als internem Standard unter Verwendung des **Kalibrierkurvenansatz** für die **Dickschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen). (Δ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 24,3 °2 θ , $\circ$ = Verhältnis mit Quarzreflex bei 31,0 °2 θ , Farbe abhängig von verwendeter Realprobe)

j. Quantifizierung mittels Standardaddition

Dünnschichtpräparation

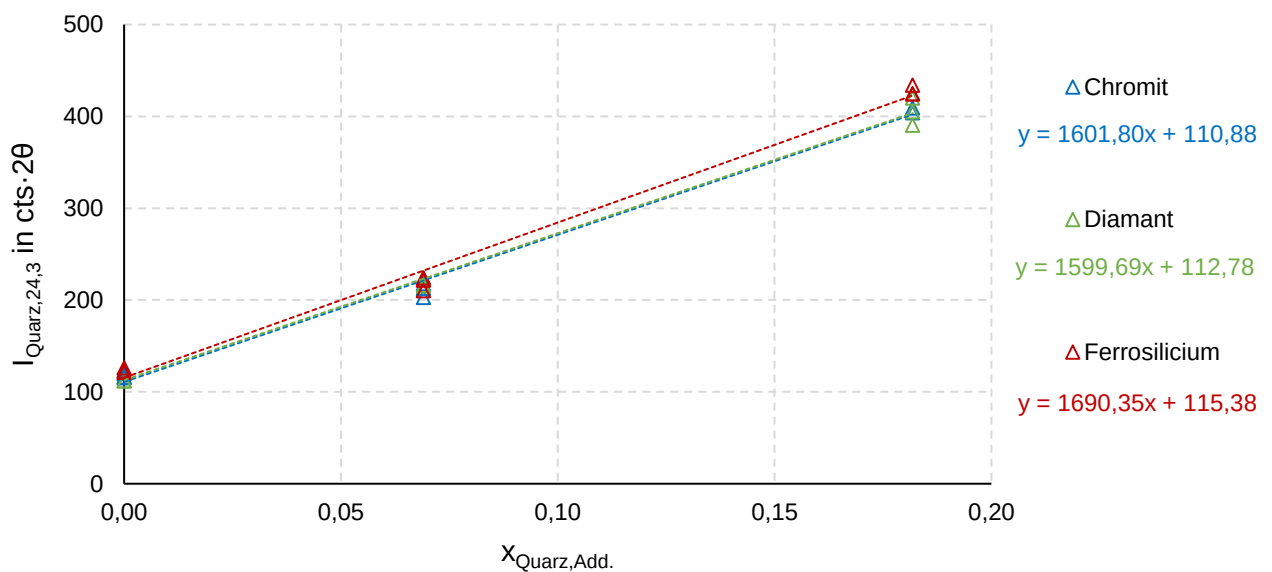


Abbildung 91: Auftragung im Rahmen der **Standardaddition** für die Reflexlage des Quarzes bei 24,3 °2 θ für die **Dünnschichtpräparation**.

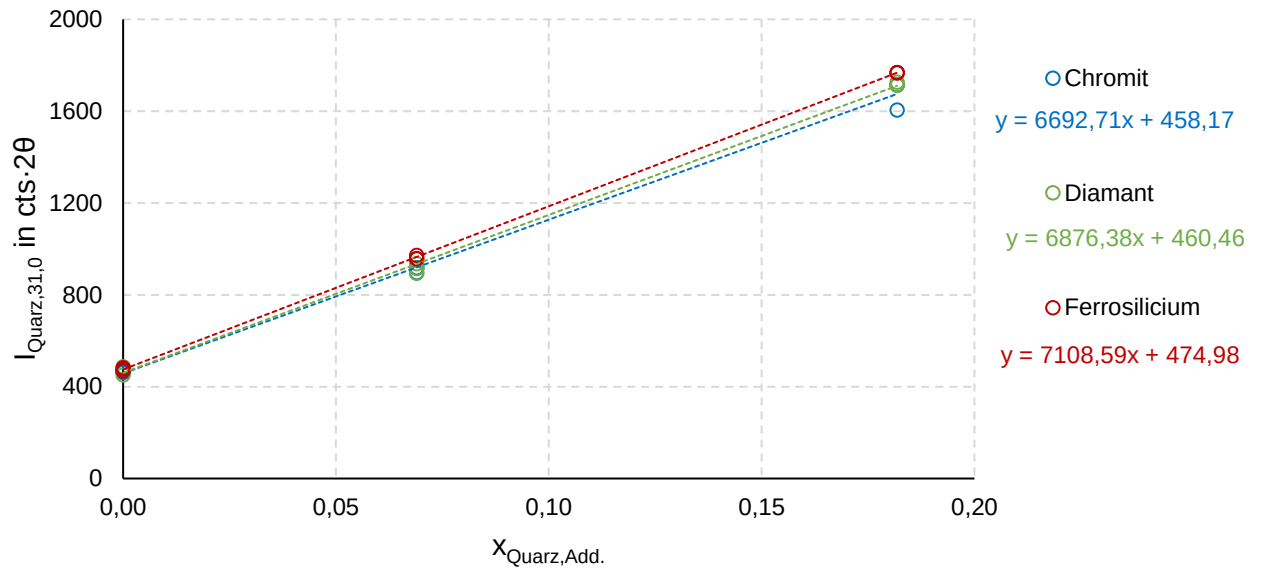


Abbildung 92: Auftragung im Rahmen der **Standardaddition** für die Reflexlage des Quarzes bei **31,0 °2θ** für die **Dünnschichtpräparation**.

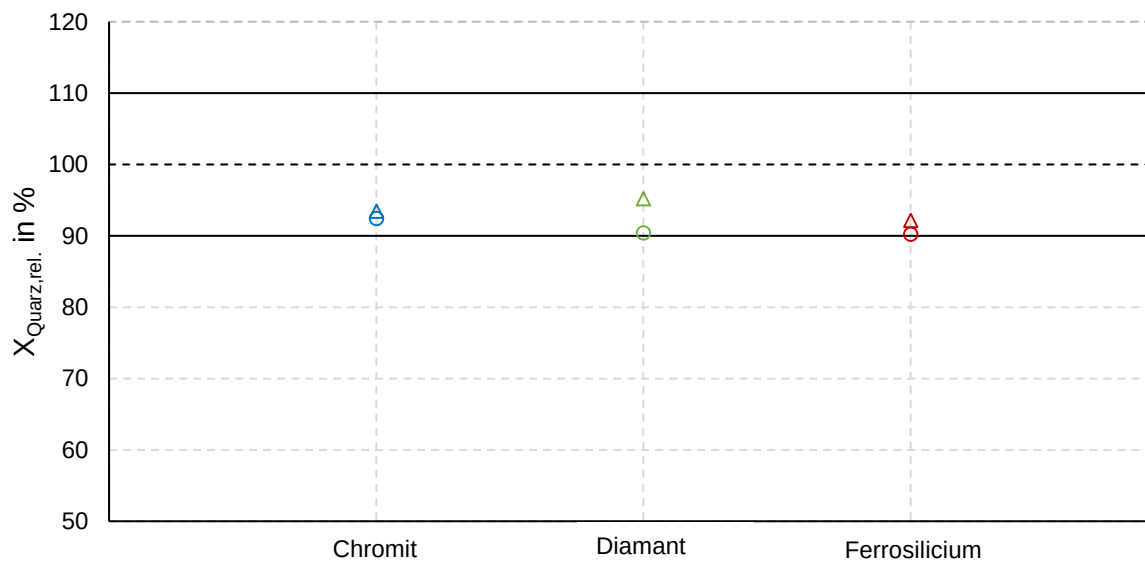


Abbildung 93: Auftragung der relativen Quarzgehalte in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **24,3 °2θ** (Δ) und **31,0 °2θ** (○) unter Anwendung der **Standardaddition** für die **Dünnschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).

Dickschichtpräparation

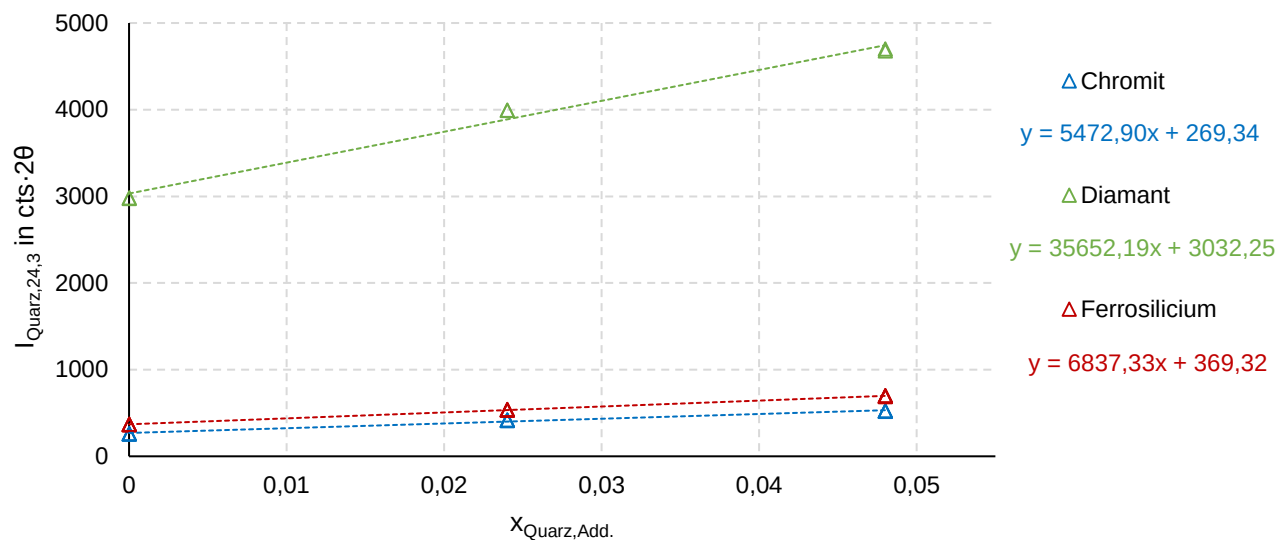


Abbildung 94: Auftragung im Rahmen der **Standardaddition** für die Reflexlage des Quarzes bei **24,3 °2θ** für die **Dickschichtpräparation**.

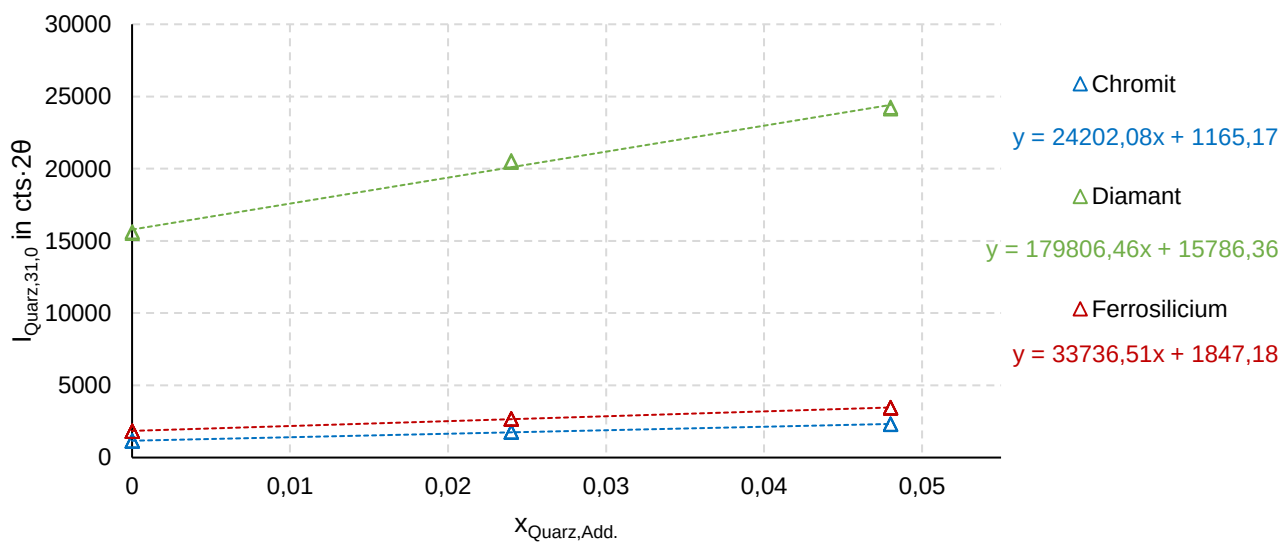


Abbildung 95: Auftragung im Rahmen der **Standardaddition** für die Reflexlage des Quarzes bei **31,0 °2θ** für die **Dickschichtpräparation**.

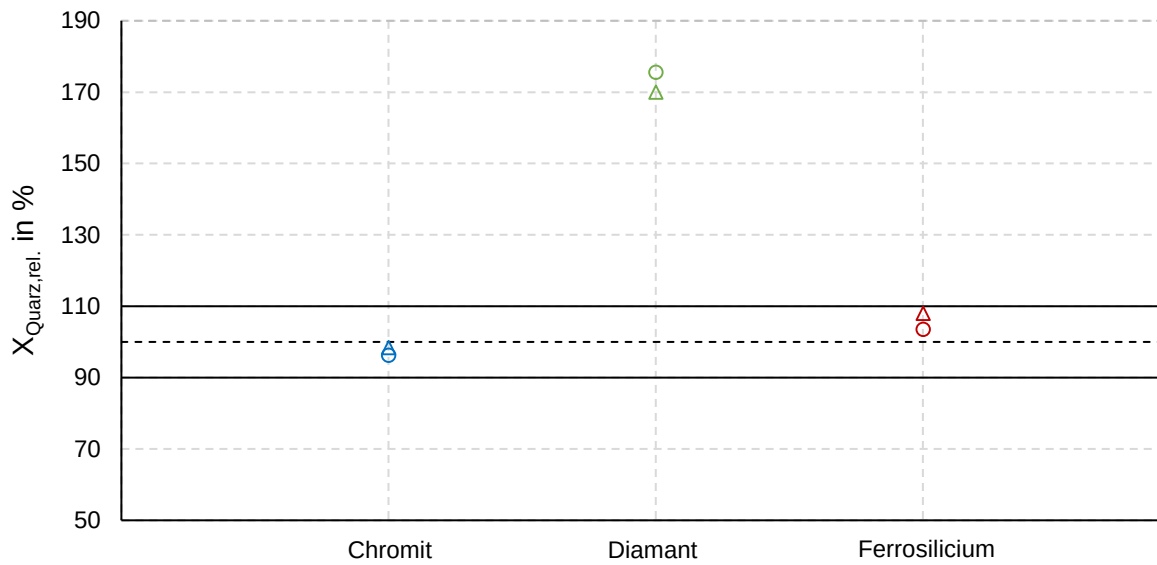


Abbildung 96: Auftragung der Abweichung der berechneten Quarzmassen vom Erwartungswert in den verschiedenen **Realproben** bei einer Reflexlage von **24,3 °2θ** (Δ) und **31,0 °2θ** ($\circ$) unter Anwendung der **Standardaddition** für die **Dickschichtpräparation**. Dargestellt sind auch der Erwartungswert von 100 % (schwarz gestrichelt) und die gesetzten Grenzen von 90 % und 110 % (schwarz durchgezogen).