

①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 28 930 A1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**G 01 T 1/36**  
G 21 K 1/10  
G 01 N 23/207

⑳ Aktenzeichen: 197 28 930.4  
㉑ Anmeldetag: 7. 7. 97  
㉒ Offenlegungstag: 14. 1. 99

㉑ Anmelder:  
Forschungszentrum Rossendorf eV, 01474  
Schönfeld-Weißig, DE

㉒ Erfinder:  
Neelmeijer, Christian, Dr., 01239 Dresden, DE;  
Hüller, Jürgen, Dr., 01454 Großberkmannsdorf, DE;  
Mäder, Michael, 01187 Dresden, DE; Borchers,  
Bernhard, Dr., 01809 Heidenau, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:  
DE 2716689A1  
US 4728792  
HAUPT,O., SCHAEFER,C., STRAUSS,S., et.al.:  
Production of calibration standards for x-ray  
fluorescence analysis of aerosol particles  
precipitated on different filter materials.  
In: Fresenius J. Anal Chem., 1996, 355,  
S.375-378;  
PANG,Thomas W.S., D'ONOFRIO,Anthony M.,  
LO,Francis B., et.al.: Precipitation Technique  
to Prepare Thin-film Standards of Lead and  
Zinc for X-Ray Fluorescence Spectrometry, 1987,  
16(1), 45-49;  
JP 59-212743 A.,In: Patents Abstracts of Japan,  
P-348, April 12, 1985, Vol.9, No.83;  
JP Patents Abstracts of Japan:  
55-20478 A;  
2-247550 A;

**Die Folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Sekundärer Multielement-Standard
- ⑤7 Die Erfindung betrifft die Bestimmung, die Speicherung, die Reproduktion und den Vergleich der relativen spektralen Effektivität von Meßeinrichtungen für die energiedispersive Röntgenanalytik.  
Zur simultanen Erfassung eines größeren Bereiches von Röntgenenergien wird ein sekundärer Multielement-Standard vorgeschlagen, der aus einer porigen Matrix mit einer darin deponierten Vielzahl von Komponenten zur Generierung des gewünschten Röntgenspektrums besteht. Vorzugsweise werden die Metallsalze der Elemente Br, Al, Si, Y, S, Cl, Cd, K, Ca, I, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu und Zn verwendet. Die porige Matrix zur Aufnahme der Metallsalze kann aus unterschiedlichen Materialien bestehen, z. B. aus Vlies oder saugfähigem analytischen Papier. Die Matrix kann insbesondere zur besseren Energieauflösung auch zweigeteilt ausgeführt sein.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Bestimmung, die Speicherung, die Reproduktion und den Vergleich der relativen spektralen Effektivität von Meßeinrichtungen für die energiedispersive Röntgenanalytik.

Es ist bereits bekannt, zertifizierte Referenzmaterialien, u. a. radioaktive Quellen, geologisches und biologisches Material sowie Aerosole, zur Bestimmung von Effektivitäts-Werten für Meßeinrichtungen einzusetzen (J. L. Campbell, P. L. McGhee, Nucl. Instr. and Meth. A 248 (1986) 393; O. Valcovic, D. Ceccato, G. Moschini, S. Galassini, E. Menapace, Nucl. Instr. and Meth. B 89 (1994) 233; U. Wätjen, P. Maier-Komor, R. Pengo, N. I. Zaika, M. Budnar, V. Valkovic, Nucl. Instr. and Meth. B 99 (1995) 376). Nachteilig ist dabei, daß das Ergebnis voneinander unabhängige Einzelmessungen darstellt und daß die emittierten Röntgenlinien den niederenergetischen Analysierbereich nur ungenügend abdecken.

Es ist auch ein synthetischer Kompositionsstandard bekannt, der aus drei chemischen Elementen besteht, nämlich einer Dünnschicht (Element 1) auf bzw. unter einem Salz mit zwei Elementen (U. Wätjen, H. Bax, P. Rietveld, Nucl. Instr. and Meth. B 75 (1993) 131). Die emittierten Röntgenlinien genügen für eine größere Bandbreite jedoch nicht den Anforderungen für eine spektrale Effektivitätsbestimmung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vielzahl von Meßpunkten zu erfassen und so die Bestimmung, Speicherung, Reproduktion und den Vergleich der relativen spektralen Effektivität von Meßeinrichtungen für die energiedispersive Röntgenanalytik rationell zu gestalten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe mit einem sekundären Multielement-Standard gelöst, der aus einer porigen Matrix besteht mit einer darin deponierten Vielzahl von Komponenten zur Generierung des gewünschten Röntgenspektrums. Die Komponenten liegen in der Matrix vorzugsweise als Metallsalze vor. Die Auswahl der Salze erfolgt anhand der interessierenden Röntgenenergien, in der vorliegenden Erfindung im Energiebereich 0,5 bis 15 keV.

Die porige Matrix kann als Vlies oder Gewebe ausgeführt sein. Es kann aber auch ein saugfähiges analytisches Papier eingesetzt sein, vorteilhaft ein Chromatografiepapier. Es läßt sich auch ein naßfester Filterkarton verwenden.

Es werden vorzugsweise die in nachstehender Tabelle angegebenen Elemente verwendet, die in Form der dort bezeichneten Metallsalze eingesetzt werden. Dazu werden die Salze etwa mit der in der Tabelle genannten Menge in einem Liter Wasser gelöst.

Element	Metallsalz	g/l
Br	NaBr	13,4
Al	Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	26,9
Si	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,6
Y	Y (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	11,4
S	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5
Cl, K	KCl	0,4
Cd	Cd (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	4,4
Ca	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	0,5
I	Na I	2,8
Ti	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	1,2
Cr	Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	1,6
Fe	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	3,4
Ni	Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	3,2
Cu	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2,5 H <sub>2</sub> O	3,5
Zn	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	5,9
Zn, S	ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	3,1

Mit der erfindungsgemäßen Lösung lassen sich Effektivitätskurven aufnehmen, aus denen detaillierte Aussagen zur spektralen relativen Effektivität getroffen werden können.

Die Erfindung wird nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. In der zugehörigen Zeichnung wird eine gemessene Intensitätsverteilung der charakteristischen Röntgenstrahlung des sekundären Multielement-Standards dargestellt, gemessen mittels Si(Li)-Detektor mit 25 µm Be-Fenster.

**Fig. 1** zeigt die Verteilung für eine Elementegruppe, die auf einem Träger enthalten ist,

**Fig. 2** zeigt die Verteilung für eine andere Elementegruppe, die auf dem anderen Träger enthalten ist.

Der erfindungsgemäße sekundäre Multielement-Standard besteht aus flächigem Fasergebilde, in bevorzugter Ausführungsform aus saugfähigem analytischen Papier in Form von Chromatografiepapier einer Dicke von etwa 0,2 mm.

Zur besseren Energieauflösung eng benachbarter Elemente besteht der sekundäre Multielement-Standard vorzugsweise aus zwei Stücken Chromatografiepapier. Die beiden Stücken des Chromatografiepapiers (Papier 1 und Papier 2) sind mit nachstehend angegebenen Metallsalzen versehen. Die hinter den Salzen in Klammern gesetzten Zahlen sind die vorteilhaften Mengen der Salze in Gramm, die einem Liter destillierten Wassers zugesetzt worden sind. Die beiden Chromatografiepapiere wurden in je einer der mit Salzen angereicherten Flüssigkeiten satt getränkt und anschließend getrocknet. In der dritten Spalte ist die für das Dotierungselement charakteristische Röntgenenergie angegeben.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# DE 197 28 930 A1

Metallsalz	Konzentration	E <sub>x</sub> /keV
5 Papier 1		
10 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	(1,6)	0,677 für F 1,740 für Si
15 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(1,5)	1,041 für Na 2,308 für S
AI(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	(26,9)	1,487 für Al
20 KCl	(0,4)	2,622 für Cl 3,313 für K
25 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	(0,5)	3,691 für Ca
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	(1,2)	0,677 für F 4,510 für Ti
30 Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	(1,6)	5,414 für Cr
Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	(3,4)	6,403 für Fe
Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	(3,2)	7,477 für Ni
35 Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2,5 H <sub>2</sub> O	(3,4)	8,047 für Cu
Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	(5,9)	8,638 für Zn
40 aus der Papiermatrix und den Salzen		0,523 für 0
45 Papier 2		
NaBr	(13,4)	1,041 für Na 1,480 für Br
50 Y (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	(11,4)	1,922 für Y
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	(3,1)	2,308 für S 8,638 für Zn
55 Cd (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	(4,4)	3,133 für Cd
60 NaI	(2,8)	1,041 für Na 3,937 für I
aus der Papiermatrix und den Salzen		0,523 für 0

65 Dabei dient die Verwendung des Zn-Salzes sowohl im Papier 1 als auch im Papier 2 dem Abgleich der Ergebnisse aus beiden Messungen, ggfs. kann dies anstelle von Zn auch über das Element S geschehen.

## Patentansprüche

1. Sekundärer Multielement-Standard zur Bestimmung, Speicherung, Reproduktion und zum Vergleich der spektralen Effektivität von Meßeinrichtungen für die energiedispersive Röntgenanalytik, im wesentlichen bestehend aus einem Trägermaterial und Komponenten zur Generierung der Röntgenspektren, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Trägermaterial eine porige Matrix und als Komponenten zur Generierung der Spektren eine Vielzahl von chemischen Verbindungen in Form von Metallsalzen eingesetzt sind, die Elemente enthalten, deren charakteristische Röntgenlinien im Energiebereich 0,5 bis 15 keV liegen. 5
2. Sekundärer Multielement-Standard nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die porige Matrix aus einem Vlies besteht. 10
3. Sekundärer Multielement-Standard nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die porige Matrix als Gewebe ausgeführt ist.
4. Sekundärer Multielement-Standard nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die porige Matrix ein flächiges Fasergebilde ist.
5. Sekundärer Multielement-Standard nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige Fasergebilde aus einem saugfähigen analytischen Papier gebildet ist. 15
6. Sekundärer Multielement-Standard nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das saugfähige analytische Papier ein Chromatografie-Papier ist.
7. Sekundärer Multielement-Standard nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige Fasergebilde ein naßfester Filterkarton ist. 20
8. Sekundärer Multielement-Standard nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in nachstehender Tabelle aufgeführten Elemente in Form der aufgeführten Metallsalze mit etwa dem pro Liter Wasser eingewogenen Anteil im Trägermaterial enthalten sind.

Element	Metallsalz	g/l	
Br	NaBr	13,4	25
Al	Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	26,9	
Si	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,6	30
Y	Y (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	11,4	
S	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	35
Cl, K	KCl	0,4	
Cd	Cd (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	4,4	40
Ca	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	0,5	
I	NaI	2,8	
Ti	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	1,2	45
Cr	Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	1,6	
Fe	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	3,4	50
Ni	Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	3,2	
Cu	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2,5 H <sub>2</sub> O	3,5	
Zn	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	5,9	55
Zn, 5	ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	3,1	

9. Sekundärer Multielement-Standard nach Anspruch 1 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Multielement-Standard aus mehreren, vorzugsweise zwei Teilen besteht, wobei sich die Metallsalze solcher Elemente, deren charakteristische Röntgenlinien eng benachbart sind, auf verschiedenen Teilen des Multielement-Standards befinden. 60

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

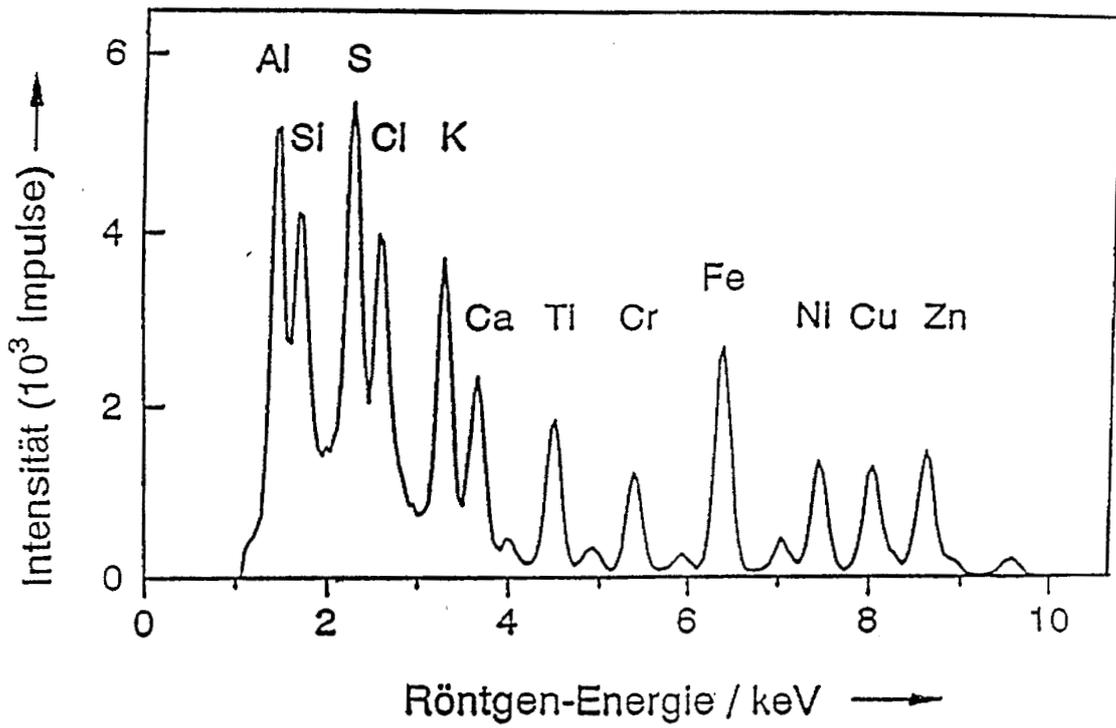


Fig. 1

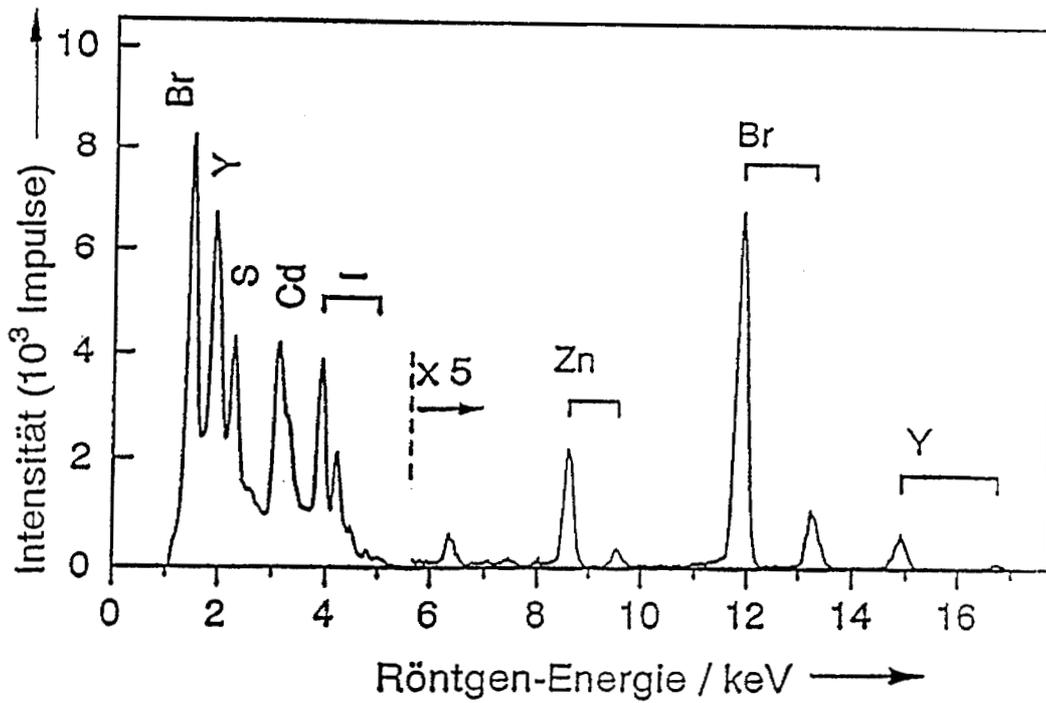


Fig. 2