

Richard Eckert

RFA im REM: Spurenanalyse an Kunststoffen

Angemeldet zum 17. Kolloquium des Arbeitskreises für  
Elektronenmikroskopische Direktabbildung und Analyse von Oberflächen (EDO)  
(16. bis 19. September 1984 in Homburg/Saar)

Abstract: XRF IN THE SEM: TRACE ANALYSIS OF EPOXIES

The quantitative trace analysis with X-rays requires certified standards. In trace analysis of epoxies suited standards are made easily. Intensity curves for the "X-ray box" were measured and the referring detection limits are discussed.

Kurzfassung: Die quantitative Spurenanalyse mit Röntgenfluoreszenz benötigt Eichproben. Für die Spurenanalyse von Kunststoffen lassen sich Eichproben besonders einfach herstellen. Intensitätskurven für den Zusatz "Röntgenbox" werden angegeben und die Nachweisgrenzen diskutiert.

1. Einleitung: Über die RFA im REM wurde an dieser Stelle wiederholt berichtet /1,2/. Statt der bisherigen Einzelbeispiele wird als systematische Untersuchung die Spurenanalyse an Kunststoffen vorgelegt.

In der Spurenanalyse gelingt eine quantitative Bestimmung der Gehalte durch den Vergleich mit einer Eichprobe. Bei Konzentrationen von  $\leq 1$  Promille (= 1000 ppm) genügt in der Regel die lineare Näherung. Erzeugt die Eichprobe im Spektrometer ein Röntgensignal

$$N = c_0 \cdot I \cdot t \cdot a \quad (1) \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} c = \text{Konzentration der Spur} \\ N^0 = \text{Impulszahl im Signal} \\ I = \text{Elektronenstrom im REM} \\ t = \text{Analysezeit} \\ a = \text{Proportionalitätsfaktor} \end{array}$$

und bei sonst gleichen Bedingungen der Prüfling ein Signal

$$N_1 = c_1 \cdot I_1 \cdot t_1 \cdot a \quad (2)$$

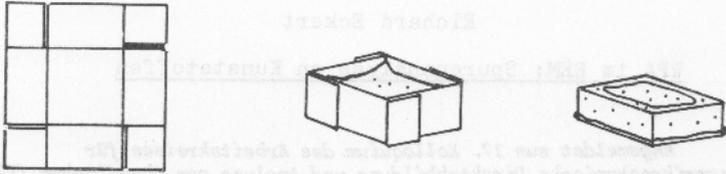
so gilt

$$c_1 = \frac{N_1 \cdot I \cdot t}{N \cdot I_1 \cdot t_1} \cdot c_0 \quad (3)$$

Aus der bekannten Konzentration  $c_0$  kann also auf die Konzentration  $c_1$  im Prüfling geschlossen werden.

2. Herstellen von Eichproben: Der Anwender wird bei Legierungen oder Gläsern auf einen Lieferanten von Eichproben zurückgreifen /3/. Sind für den Anwendungsfall keine Eichproben lieferbar, so muß der Anwender die Eichproben selber herstellen. Als Behälter

eignen sich z.B. Becher aus dünnem Aluminium, die mit einem Stempel einfach zu biegen sind:

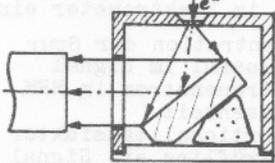


**Bild 1:** Herstellen von Rechteckbechern für Eichproben

Eine wichtige Aufgabe für die RFA im REM ist die Spurenbestimmung in organischem Material wie massiven Kunststoffen, Textilfasern oder Lebensmitteln. Hier wird vorteilhaft als Grundstoff der Eichproben ein Gießharz verwendet, dem die Spur als Pulver zugemischt wird. Als besonders praktisch erweist sich ein Zweikomponentenklebstoff wie "UHU-plus 300 endfest". Dieser Kleber enthält an Stoffen mit  $Z \geq 9$  lediglich Si, Cl und Zn mit Gehalten von je ca 1 Promille.

Der Kleber wird gemischt und je Rechteckbecher ca 1 g eingewogen. Nach dem Zugeben von ca 1 mg Spurenmaterial wird erneut gewogen und gut umgerührt. Nach dem Aushärten werden die Seitenwände der Becher entfernt, um Al-Streustrahlung zu vermeiden, siehe Bild 1. Die Proben haben nach dem Aushärten eine definiert glatte Oberfläche, die auch bei Lagerung unverändert bleibt. Das Epoxi umhüllt die Pulverkörner, so daß für die Eichung leichter Elemente mit  $Z < 20$ , Calcium, zur Vermeidung von Absorption die Oberfläche blindgeschabt werden sollte.

**3. Auswahl der Röntgenbox:** An Stelle der früher beschriebenen Ausführungen mit Massivanode /4,5,6/ wurde eine Röntgenbox mit Folienanode gewählt. Sie zeigt besonders hohe Signalzählraten,



**Bild 2:** R-Box mit Folienanode

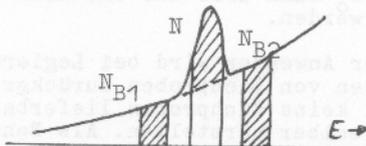
so daß auch bei kurzer Analysenzeit genügend viel Impulse gesammelt werden. Wie die früheren Ausführungen ist sie auf einem Probenteller montiert, so daß ein Wechsel von Elektronenanregung zur RFA sich auf einen Wechsel des Probentellers beschränkt /7/.

**4. Die Signalintensität:** Das Nettosignal in einem energiedispersiven Spektrum wird bestimmt als

$$N = N_{\text{ges}} - (N_{B1} + N_{B2})/2 \quad (4)$$

$N_{\text{ges}}$  = Bruttosignal

$N_{B1}, N_{B2}$  = Signaluntergrund symmetrisch zum Signal



**Bild 3:** Zahlenmäßige Auswertung eines energiedispersiven Spektrums

Die Zählrate  $S_0$  in einem Signal beträgt

$$S_0 = \frac{N}{I \cdot t} \quad (5)$$

Sie hängt ersichtlich ab von der Breite des verwendeten Energiebereichs (Fensterbreite). Die Signalbreite ihrerseits ist energieabhängig. Bei energiedispersiven Spektrometern nimmt sie mit der Linienenergie zu. Für die Halbwertsbreite FWHM eines Signals gilt nach [8]:

$$FWHM = \sqrt{R^2 + 2.735 \cdot (E - 5894)} \quad (6)$$

R = Halbwertsbreite in eV  
bei Mn( $K_{\alpha}$ ) = 5984 eV 5894  
E = Energie der Linie

Beim verwendeten Spektrometer EDAX 707 beträgt  $R = 156$  eV. Als Fensterbreite wurde gewählt  $1.2 \cdot FWHM$ . Da die Fensterbreite nur in Stufen, hier von 40 eV, einstellbar ist, wurde die Zählrate durch Interpolation gewonnen. Lediglich bei den K-Linien der Elemente mit  $Z \geq 48$ , Cadmium, wurde ein breiteres Energiefenster gewählt, um die beiden Linien  $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$  zu erfassen. Diese fallen bei den leichteren Elementen zusammen.

Die Kombination von Gleichung (1) und (5) gibt

$$S_0 = c_0 \cdot a \quad (6)$$

so daß für die Signalintensität

$$S = S_0 / c_0 \quad (7) \quad \text{folgt}$$

$$S = a \quad (8)$$

Die Signalintensität ist also gerade der Proportionalitätsfaktor.

Für die Messungen wurde ein REM Typ Cambridge 150 N verwendet mit einem Spannungsbereich 0-40 kV und einem Strom bei offener Aperturblende von 5-10  $\mu\text{A}$ .

Die Bilder 4a und 4b zeigen die Signalintensitäten aufgetragen über der Ordnungszahl  $Z$ . Wie zu erkennen ist, liegen sie im Bereich  $S = 10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  Imp/ $\mu\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{ppm}$ . Eine Konzentration von 1 Promille führt bei einem Strom von 10  $\mu\text{A}$  auf eine Zählrate  $S_0 = 1$  bis 1000 Imp/s allein für die  $K_{\alpha}$ - bzw.  $K_{\beta}$ -Linien. Die Zählrate läßt sich weiter steigern, wenn der Detektor näher an den Prüfling gefahren wird.

In Richtung leichte Elemente gehen bei allen Anoden die Intensitäten stark zurück. Neben dem energetisch höheren Abstand Anodenstrahlung-Absorptionsenergie wird zugleich die Quantenausbeute geringer. Dies gilt sowohl für die Intensität der Anodenstrahlung wie auch für die anzuregenden Spuren. Der Spurennachweis mit RFA im REM ist dadurch auf Stoffe mit  $Z \geq 11$ , Natrium, beschränkt. Dies ist auch der übliche Elementebereich für energiedispersive Spektrometer.

Mit Hilfe der gemessenen Signalintensität  $S = f(Z)$  wird nach Gleichung (2) und (3) die Konzentration im Prüfling bestimmt zu

$$c_1 = \frac{N_1}{I_1 \cdot t_1 \cdot S} \quad (9)$$

Die Kurven gestatten einen Übertrag auf einen Aufbau mit anderer Geometrie (Detektorfläche, Abstand), sofern ein Meßpunkt auch bei der anderen Geometrie aufgenommen wurde.

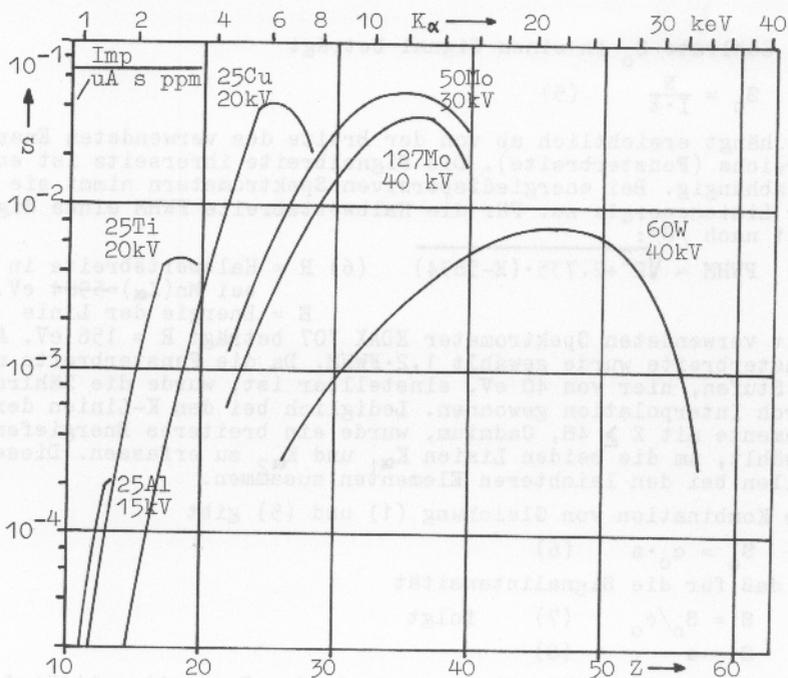


Bild 4a:  $K\alpha$  - Intensitäten

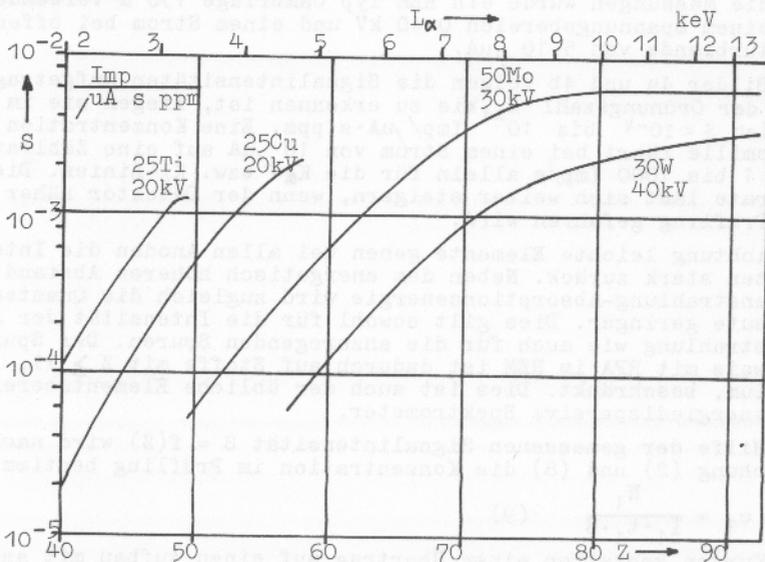


Bild 4b:  $L\alpha$  - Intensitäten

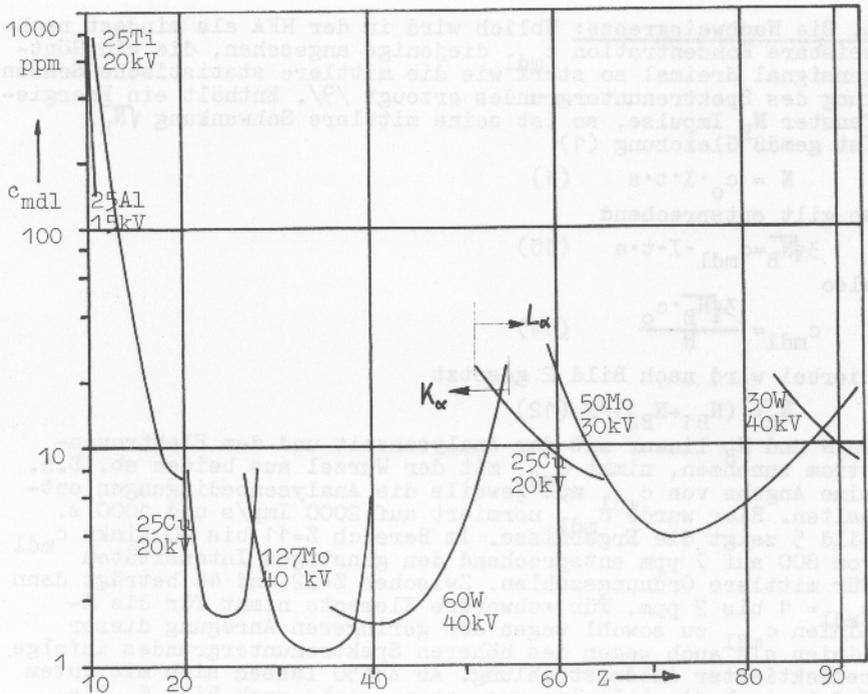


Bild 5:  $c_{\text{mdl}}$  bei unterschiedlicher Anregung. Gesamtzählrate:  $S_{\text{O ges}} = 2000 \text{ Imp/s}$ , Analyszeit (=live time)  $t = 1000 \text{ s}$

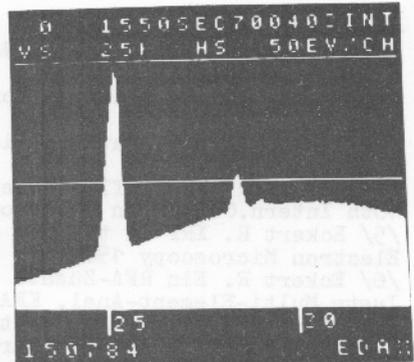
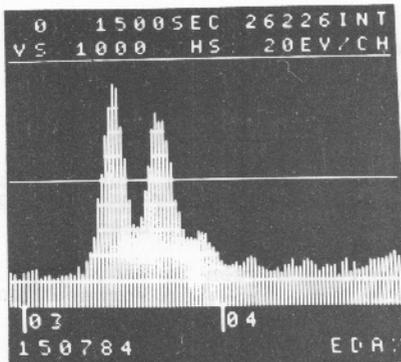


Bild 6: Spektrum einer Epoxi-Eichprobe mit  $c_0 = 730 \text{ ppm}$  Zinn. Links: Anregung mit einer  $25 \mu\text{m}$  Kupferanode bei  $20 \text{ kV}$ , rechts mit einer  $60 \mu\text{m}$  dicken Wolframanode bei  $40 \text{ kV}$ .  $t = 1500 \text{ s}$ .

5. Die Nachweisgrenze: Üblich wird in der RFA als mindest nachweisbare Konzentration  $c_{\text{mdl}}$  diejenige angesehen, die ein Röntgensignal dreimal so stark  $c_{\text{mdl}}$  wie die mittlere statistische Schwankung des Spektrenuntergrundes erzeugt /9/. Enthält ein Energiefenster  $N_B$  Impulse, so ist seine mittlere Schwankung  $\sqrt{N_B}$ . Ist gemäß Gleichung (1)

$$N = c_o \cdot I \cdot t \cdot a \quad (1)$$

so gilt entsprechend

$$3\sqrt{N_B} = c_{\text{mdl}} \cdot I \cdot t \cdot a \quad (10)$$

also

$$c_{\text{mdl}} = \frac{3\sqrt{N_B} \cdot c_o}{N} \quad (11)$$

Hierbei wird nach Bild 2 gesetzt

$$\overline{N_B} = (N_{B1} + N_{B2}) / 2 \quad (12)$$

Da  $N$  und  $N_B$  linear mit der Analysenzeit und dem Elektronenstrom zunehmen, nimmt  $c_{\text{mdl}}$  mit der Wurzel aus beiden ab. D.h. eine Angabe von  $c_{\text{mdl}}$  muß jeweils die Analysenbedingungen enthalten. Hier wurde  $c_{\text{mdl}}$  normiert auf 2000 Imp/s und 1000 s. Bild 5 zeigt die Ergebnisse. Im Bereich  $Z=11$  bis 20 sinkt  $c_{\text{mdl}}$  von 800 auf 7 ppm entsprechend den günstigen Intensitäten für mittlere Ordnungszahlen. Zwischen  $Z=22$  und 46 beträgt dann  $c_{\text{mdl}} = 1$  bis 2 ppm. Für schwerere Elemente nimmt für die K-Linien  $c_{\text{mdl}}$  zu sowohl wegen der geringeren Anregung dieser Linien als auch wegen des höheren Spektrenuntergrundes infolge reflektierter Anodenstrahlung. Ab  $Z \approx 50$  lassen sich mit gutem Erfolg auch die L-Linien auswerten, siehe auch Bild 6. Die Nachweisgrenzen für  $Z=58$  bis 92 liegen bei 4 bis 10 ppm. Sie läßt sich weiter absenken durch eine längere Analysenzeit und eine höhere Zählrate.

### Literatur

- /1/ Weiss R.M. Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit. BEDO 12/1 (1979), 209-216
- /2/ Eckert R. Ein Röntgenfluoreszenzzusatz BEDO.15/1 (1982), 41-48
- /3/ Breitländer F. Katalog Eichproben (1982), Postfach 8046, 47 Hamm 3
- /4/ Eckert R. X-ray fluorescence in the SEM with a stub target. 10th Intern. Congr. on Electron Microscopy Hamburg (1982) 677-678.
- /5/ Eckert R. XRF in the SEM with a massive anode. Scanning Electron Microscopy 1983/IV, 1535-1545
- /6/ Eckert R. Ein RFA-Zusatz für Spurenanalysen im REM, Symp. Instr. Multi-Element-Anal. KFA Jülich Apr. 1984, in Vorbereitung
- /7/ Plannet W. Prospekt "Röntgenbox" (1983), Plano GmbH, Friedrichsplatz 9, 355 Marburg
- /8/ Russ J.C. Integration of a peak with an energy window. EDAX Editor Vol 6 No 4 (1976) 46
- /9/ Woldseth R. X-ray energy spectrometry (1973). Kevex Corp., Burlingame, California.