

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

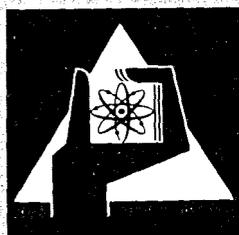
Januar 1973

KFK 1728

Laboratorium für Isotopentechnik  
Projekt Actiniden

Wolfram-Bestimmung in Gesteinen mittels  
nichtdispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse

A. Lubecki, H. Vogg



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

PACT-Bericht Nr. 28

KFK 1728

Laboratorium für Isotopentechnik

Wolfram-Bestimmung in Gesteinen mittels nichtdispersiver  
Röntgenfluoreszenzanalyse

von

A. Lubecki, H. Vogg

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H. Karlsruhe



## Zusammenfassung

-----

Wolframbestimmungen in Gesteinsproben wurden mittels nicht-dispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Theoretisch gewonnene Daten zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Von der Matrix praktisch unabhängig ist die Methode dann, wenn man das Verhältnis Fluoreszenzstrahlung zu Comptonstreustrahlung bildet. Dabei spielt jedoch die Meßgeometrie eine wesentliche Rolle.

Eine Analyse natürlicher Erzproben ergab zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen der Reaktor-Aktivierungsanalyse und der Röntgenfluoreszenzanalyse, besonders dann, wenn für die einfache Fluoreszenzmethode Eichkurven für mittlere Probenzusammensetzung oder die kombinierte Methode Fluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung angewandt wurden.

Eine einfache Methode zur Abschätzung optimaler Bedingungen für Messungen in einem Bohrloch wurden gegeben.

Als Primärstrahlenquelle ist  $^{57}\text{Co}$  besser geeignet als  $^{109}\text{Cd}$ ; bei Verwendung von  $^{57}\text{Co}$  kann mit einem NaJ-Detektor und einem entsprechend billigen Meßaufbau gearbeitet werden.

Summary  
-----

Determination of Tungsten in ores by nondispersive X-ray  
fluorescence analysis

The determination of W in ore samples by nondispersive X-ray fluorescence analysis has been studied. A good agreement between theoretical calculations and experimental results is shown. The method is practically independent from matrix, if the ratio fluorescence radiation/Compton scattered radiation is used. The combined method is influenced by geometry conditions.

For the analysis of natural ore samples a good agreement between reactor activation analysis and X-ray fluorescence analysis has been found, especially, if average calibration curves for simple fluorescence method or the combined method fluorescence radiation/compton scattered radiation are applied.

A simple estimation of optimal geometry conditions for borehole measurements is given.

As primary radiation  $^{57}\text{Co}$  is more convenient than  $^{109}\text{Cd}$ . Using  $^{57}\text{Co}$  the application of a NaJ-Detektor and according to this a simple and cheap measuring system is possible.

## I. Einführung

Die ersten Ergebnisse der im Laboratorium für Isotopentechnik durchgeführten Versuche über die Anwendung der radionuklidangeregten Röntgenfluoreszenzanalyse zur Bestimmung von Wolfram in Gesteinsproben sind im zweiten Halbjahresbericht PACT 1971 [1] enthalten.

In dem nachfolgenden Bericht wird über die Methode ausführlich berichtet, außerdem wird auf weitere Meßergebnisse eingegangen.

## II. Theoretische Grundlagen

### 1. Intensität der Fluoreszenzstrahlung

-----

Die Intensität der angeregten Fluoreszenzstrahlung ( $J_{fM}$ ) in einer Probe mit der Massenbelegung  $M$  kann durch folgende Formel beschrieben werden: [2]

$$J_{fM} = \frac{K_f \cdot C}{C + (1-C) \frac{a}{b}} \{1 - \exp - M [bC + (1-C)a]\} \quad (1)$$

Darin bedeuten:

$$K_f = 1 + \frac{a}{b} \frac{1 - C_m}{C_m} \quad \text{charakteristische Konstante für Standardprobe}$$

$$b = \frac{\mu_0}{\sin\phi} + \frac{\mu_f}{\sin\psi}$$

---

Manuskript am 15.12.72 eingereicht

$$a = \frac{\mu_{OM}}{\sin\phi} + \frac{\mu_{fM}}{\sin\psi}$$

$\mu_0, \mu_{OM}$  Massenabsorptionskoeffizienten der Primärstrahlung für das zu bestimmende Element bzw. für die Matrix

$\mu_f, \mu_{fM}$  Massenabsorptionskoeffizienten der Fluoreszenzstrahlung für das zu bestimmende Element bzw. für die Matrix

$\phi$  Einfallswinkel der Primärstrahlung auf die Probe

$\psi$  Ausfallwinkel der Fluoreszenzstrahlung von der Probe

Für "Kompaktgeometrie" [3] gilt: [4]

$$\phi = \psi = \frac{\pi}{2}$$

$C, C_m$  Konzentration des gesuchten Elements in der zu analysierenden Probe bzw. im Standard

$a_m$  analog "a", aber charakteristisch für Standard.

Anstelle von  $M = \infty$  für unendlich dicke Proben kann man über die Beziehung

$$[bC + (1-C)a] M \stackrel{\geq}{=} 7 \quad (2)$$

ein  $M$  ermitteln, das  $\stackrel{\geq}{=} 99,9\%$  der Fluoreszenzstrahlung liefert. Proben, die diesem  $M$  entsprechen, werden als sog. "dicke" Proben bezeichnet (Abb. 1).

## 2. Intensität der Comptonstreustrahlung

-----

Die Intensität der Comptonstreustrahlung für "unendlich dicke" Proben kann durch folgende Näherungsformel [5] beschrieben werden:

$$J_s = \frac{K_s}{C + (1-C) \frac{a_s}{b_s}} \quad (3)$$

Darin bedeuten:

$J_s$  Intensität der Streustrahlung in relativen Einheiten

$$K_s = C_m + (1-C_m) \frac{a_{sm}}{b_s}$$

$a_s, a_{sm}, b_s$  Parameter analog zu  $a$  und  $b$ , die für eine gegebene Geometrie experimentell ermittelt werden müssen.

## 3. Matrixeffekt

-----

Aus den Gleichungen (1) und (3) folgt, daß die Intensität der Fluoreszenzstrahlung und der Comptonstreustrahlung nicht nur von der Konzentration des gesuchten Elements abhängen, sondern auch (wegen der Koeffizienten "a" bzw. "a<sub>s</sub>") von der chemischen Zusammensetzung der Matrix. Ein Fluoreszenzgewinn [4, 6] tritt bei der Wolfram-Bestimmung nicht auf, da unter den in einem Wolfram-erz auftretenden Elementen Wolfram selbst die höchste Atomzahl besitzt.

Für unendlich dicke Proben geht Gleichung (1) über in:

$$J_f = \frac{K_f \cdot C}{bC + (1-C) \cdot a} \quad (4)$$

Daraus läßt sich der Einfluß der Matrix auf die Wolfram-Bestimmung wie folgt ableiten:

$$\delta C = -(1-C) \cdot \delta a \quad (5)$$

$\delta C$  bedeutet den relativen Fehler der Wolfram-Konzentrationsbestimmung, verursacht durch eine relative Veränderung  $\delta a$  des Koeffizienten  $a$ , entsprechend einer veränderten chemischen Zusammensetzung der Matrix.

Tabelle 1 zeigt theoretische Werte der Koeffizienten "a" und "b" für zwei verschiedene Primärstrahlenquellen. Der Koeffizient "a" wurde berechnet sowohl für  $\text{SiO}_2$ -Matrix als auch für natürliche Erzmatrix (zugrunde gelegt wurden "eisenreiche Gesteine" [7]). Die für die Berechnung benötigten Massenabsorptionskoeffizienten wurden aus Ref. [8, 9, 10] entnommen.

Tabelle 1:

Quelle	a [cm <sup>2</sup> /g]		b [cm <sup>2</sup> /g]
	SiO <sub>2</sub> -Matrix	Erz-Matrix	
109Cd	0.46	0.54	10.80
57Co	0.41	0.48	6.55

Legt man für eine unbekannte Gesteinsmatrix einen Mittelwert zwischen reiner  $\text{SiO}_2$ -Matrix und eisenreicher Gesteinsmatrix zugrunde, dann ergeben sich aus obiger Tabelle, unabhängig von der Strahlenquelle, für den Koeffizienten "a" Abweichungen vom wahren Wert  $< \pm 10\%$ . Entsprechend dieser Tatsache kann davon ausgegangen werden, daß bei Anwendung einer mittleren Eichkurve kein bedeutender Fehler durch die Matrix bei der Wolfram-Bestimmung gemacht wird.

#### 4. Korngrößeneinfluß

-----

Die Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung wird von der Korngröße der Feststoffteilchen beeinflusst. Dieser Effekt kann für Pulverproben mit verschiedenen Formeln beschrieben werden [11, 12, 13]. Beispielsweise gilt für die Intensität der Fluoreszenzstrahlung (in relativen Einheiten) nach Ref. [12]:

$$J_{f,l} = K_{f,l} \cdot f(l,C) \quad (6)$$

$$f(l,C) = p \cdot \frac{1 - \exp(-\mu \rho_C l)}{1 - \exp(-(\mu + \frac{1-C}{C} \mu_M) \cdot p \cdot \rho_C l)} \quad (7)$$

$$p = \frac{\eta}{1 + \frac{1-C}{C} \cdot \frac{\rho_C}{\rho_M}}$$

Darin bedeuten:

$\eta$  Packungsanteil

$C$  Gewichtskonzentration der Fluoreszenzkörner in der Probe

$\rho_C, \rho_M$  Dichte der Fluoreszenz- bzw. Nichtfluoreszenzkörner

$$\mu = \mu_{OC} + \mu_{FC}$$

$$\mu_M = \mu_{OM} + \mu_{FM}$$

$\mu_{OC}$ ,  $\mu_{OM}$ ,  $\mu_{FC}$ ,  $\mu_{FM}$  Massenabsorptionskoeffizienten für Fluoreszenzkörner und Nichtfluoreszenzkörner, sowohl für Primärstrahlung als auch für Fluoreszenzstrahlung

l Effektiver Korndurchmesser (für kugelförmige Körner ist  $l = \frac{2}{3} \cdot \text{Korndurchmesser}$ )

$K_{f,1} = \frac{1}{f_m(1,C)}$ ;  $f_m$  für Standard wird nach Gleichung (7) berechnet.

Abbildung 2 zeigt, daß unterhalb 100  $\mu\text{m}$  kein nennenswerter Korngrößeneinfluß mehr besteht. Bei der Vorbereitung der Proben ist daher lediglich darauf zu achten, daß kein Grobanteil oberhalb 100  $\mu\text{m}$  vorliegt. Unterschiedliche Verteilungen unterhalb 100  $\mu\text{m}$ , die in der Praxis nach einem Mahlvorgang meistens auftreten, spielen keine Rolle.

Aus Abbildung 2 sieht man ferner, daß im Hinblick auf den Korngrößeneinfluß  $^{57}\text{Co}$  als Anregungsstrahler geringfügig günstiger ist als  $^{109}\text{Cd}$ .

## 5. Verhältnis von Fluoreszenzstrahlung zu Comptonstreustrahlung

-----

Es ist bekannt, daß sich die Intensität der Comptonstreustrahlung durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Matrix in ähnlicher Weise wie die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ändert. Durch Verhältnisbildung von Fluoreszenzstrahlung und Comptonstreustrahlung gelingt es deshalb, den Einfluß der Matrixzusammensetzung in erster Näherung zu eliminieren.

Aus den Gleichungen (3) und (4) folgt:

$$\frac{J_{fa}}{J_{sa}} = \frac{R \cdot C (C + P)}{C + Q} \quad (8)$$

Darin bedeuten:

$J_{fa}$ ,  $J_{sa}$  absolute Intensitäten der Fluoreszenzstrahlung und der Comptonstreustrahlung

$$R = \frac{J_{fma}}{J_{sma}} \cdot \frac{K_f}{K_r} \cdot \frac{1 - \frac{a_s}{b_s}}{1 - \frac{a}{b}}$$

$$P = \frac{\frac{a_s}{b_s}}{1 - \frac{a_s}{b_s}} \quad Q = \frac{\frac{a}{b}}{1 - \frac{a}{b}}$$

$J_{fma}$ ,  $J_{sma}$  absolute Intensitäten von Fluoreszenzstrahlung und Comptonstreustrahlung eines Standards.

Da die Streuwirkungsquerschnitte von der Geometrie abhängen, müssen die Koeffizienten  $a_s$ ,  $b_s$ ,  $K_r$  für jede Meßgeometrie experimentell ermittelt werden.

## 6. Empfindlichkeit

-----

Die Empfindlichkeit  $S$  der Röntgenfluoreszenzanalyse kann durch folgende Formel [15] beschrieben werden:

$$S = \frac{dJ_f}{J_f} : \frac{dC}{C} \quad (9)$$

Darin bedeuten:

$dJ_f$  Änderung der Intensität  $J_f$  durch Änderung der Konzentration des gesuchten Elementes  $dC$ .

Durch Anwendung von Gleichung (4) erhält man

$$s = \left[ \left( \frac{b}{a} - 1 \right) \cdot c + 1 \right]^{-1} \quad (10)$$

Eine allgemeinere Definition der Empfindlichkeit ist erforderlich, wenn die Bestimmung des gesuchten Elements an mehr als einer Messgröße durchgeführt wird (z.B.  $J_f$  und  $J_s$ ). Entsprechend Ref. [16] ist dann beispielsweise folgende Beziehung anzuwenden:

$$s = \left[ \left( J_1 \frac{\partial C}{\partial J_1} \right)^2 + \left( J_2 \frac{\partial C}{\partial J_2} \right)^2 \cdot \left( \frac{\partial J_2}{\partial J_1} \right)^2 + \dots + \left( J_n \frac{\partial C}{\partial J_n} \right)^2 \left( \frac{\partial J_n}{\partial J_1} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Darin bedeuten:

$J_1$  die Hauptmeßgröße (z.B. Intensität der Fluoreszenzstrahlung)

$J_2 - J_n$  zusätzliche Meßgrößen zur Korrektur des Matrixeffekts (z.B. Intensität der Streustrahlung)

$\partial J_1 - \partial J_n$  relative Fehler von  $J_1 - J_n$ .

Aus den Gleichungen (11) und (8) ergibt sich schließlich für die Methode Fluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung folgende Empfindlichkeit:

$$S_{f/s} = \left( \frac{C}{C+P} + \frac{Q}{C+Q} \right) \cdot \left[ 1 + \frac{RC(C+P)}{C+Q} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Durch Vergleich von S aus Gleichung (10) mit  $S_{f/s}$  aus Gleichung (12) kann für verschiedene Anregungsquellen die jeweils günstigere Methode (alleinige Fluoreszenzstrahlungsmessung oder zusätzliche Verhältnisbildung mit Comptonstreustrahlung) ermittelt werden.

### III. Experimentelle Ergebnisse

#### 1. Standardproben

-----

Zur experimentellen Ermittlung der Eichkurven benötigt man eine Serie von Standardproben mit bekanntem Wolframgehalt. Um den Matrixeinfluß zu erfassen, wurden 2 Serien, eine mit  $\text{SiO}_2$  als Matrix (a), eine andere mit natürlichem Erz als Matrix (b), hergestellt; die gewünschte Wolfram-Konzentration wurde jeweils durch homogene Zugabe von  $\text{WO}_3$  eingestellt. Entsprechend den Erkenntnissen aus Abbildung 2 wurden die Proben unterhalb 100  $\mu\text{m}$  gemahlen. Für die natürlichen Erzproben wurde als Sättigungsdicke ein Wert von 10 g /  $\text{cm}^2$  experimentell bestimmt (Abb. 3). Die Wolframkonzentrationen in jeder Serie betragen 0,7% W, 1,0% W, 1,5% W, 2,0% W, 3,0% W, 5,0% W und 10% W.

#### 2. Anregungsquellen, Detektor und elektronische Ausrüstung

-----

Als Primärstrahlenquellen wurden  $^{109}\text{Cd}$  und  $^{57}\text{Co}$  verwendet. Ein Ge(Li)-Detektor (Halbwertsbreite  $\sim 2$  keV für  $^{241}\text{Am}$ -Strahlung), angeschlossen an einen Vielkanalanalysator, wurde zur Aufzeichnung und Auswahl gewünschter Energien benutzt. In den Abbildungen 4 und 5 sind die experimentell ermittelten Spektren der Primärstrahlenquellen  $^{109}\text{Cd}$  und  $^{57}\text{Co}$  dargestellt. Das  $^{57}\text{Co}$ -Präparat ist mit einer geringfügig Wolfram-enthaltenden Legierung

gekapselt, so daß im Primärstrahlenspektrum bereits ein kleiner  $W-K_{\alpha}$ -Peak auftritt.

### 3. Meßgeometrie

-----

Für Messungen mit einer 1 mCi  $^{109}\text{Cd}$ -Quelle wurde die sog. Kompaktgeometrie ohne Strahlenkollimierung (Abb. 6), für Messungen mit einer 10 mCi  $^{57}\text{Co}$ -Quelle die sog. Kompaktgeometrie mit Strahlenkollimierung angewandt (Abb. 7). Eine Anwendung mit Strahlenkollimierung ist wegen des einfachen Comptonuntergrundes (Abb. 9) günstiger; sie setzt jedoch eine höhere Aktivität der Primärstrahlenquelle voraus (10 mCi  $^{57}\text{Co}$  sind ausreichend, nicht jedoch 1 mCi  $^{109}\text{Cd}$ ).

Soweit Abschirmmaterial für den Meßaufbau benötigt wurde, wurde Zinn verwendet. Dieses Element beeinträchtigt (im Gegensatz zu Blei) die Messung der  $W-K_{\alpha}$ -Strahlung nicht, hat aber für 100 keV  $\gamma$ -Strahlung mit ungefähr  $1,7 \text{ cm}^2 / \text{g}$  einen Massenabsorptionskoeffizienten, der eine genügende Abschirmwirkung bei noch vernünftigen Abschirmdicken gewährleistet.

Ausserdem wurden Studien über optimale Bedingungen bei Bohrlochgeometrie (Abb. 8) durchgeführt. Dafür wurde eine 1 mCi  $^{57}\text{Co}$ -Quelle eingesetzt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 8 dargestellt und diskutiert.

Um Sättigungswerte zu messen, wurden für Kompaktgeometrie ca. 500 g, für Bohrlochgeometrie über 6 kg Probenmaterial benötigt. Wegen dieser relativ großen Materialmengen sind die Analysenergebnisse vom Einfluß lokaler, heterogener Wolframverteilungen in dem Untersuchungsmaterial unabhängig.

#### 4. Eichkurven

-----

Für die geschilderten zwei Probeserien wurden sowohl für  $^{109}\text{Cd}$  als auch für  $^{57}\text{Co}$  als Primärstrahlenquelle die entsprechenden Eichkurven ermittelt. Für  $^{109}\text{Cd}$  kam die Kompakt-Geometrie ohne, für  $^{57}\text{Co}$  mit Strahlenkollimierung zur Anwendung.

In Abb. 10 ( $^{109}\text{Cd}$ ) und Abb. 11 ( $^{57}\text{Co}$ ) sind die erhaltenen Spektren für natürliches Erz (0,7% W, jeweils Kurve "a") und  $\text{SiO}_2$  (0% W, jeweils Kurve "b") dargestellt. Daraus sieht man, daß der Untergrund zur Bestimmung des Wolfram-Peaks abgezogen werden muß. Bei Verwendung von  $^{109}\text{Cd}$  liegt der Rückstreupeak dem  $\text{W-K}_\alpha$ -Peak sehr nahe (Abb. 10). Hier erhält man die beste Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Daten dann, wenn man die Subtraktion des Untergrundes nach der Trapezmethode vornimmt. Bei Verwendung der  $^{57}\text{Co}$ -Quelle liegt der Rückstreupeak ziemlich weit vom  $\text{K}_\alpha$ -Peak des Wolframs entfernt. In diesem Fall erhält man bereits zufriedenstellende Resultate, wenn man den bei Verwendung von reinem  $\text{SiO}_2$  erhaltenen Untergrund (Kurve b, Abb. 11) abzieht. Abb. 12 zeigt einen Teil von Spektrum "a" (Abb. 11) nach der Subtraktion.

Die ermittelten Eichkurven sind aus den Abbildungen 13 und 14 zu ersehen. Kurve "a" bezieht sich auf die  $\text{SiO}_2$ -Matrix, Kurve "b" auf die Erzmatrix. Die eingezeichneten Kreise und Kreuze bedeuten die experimentell erhaltenen Werte. Die Kurven selbst wurden aus Formel (4) und den Koeffizienten der Tabelle 1 errechnet.

Zwischen den theoretischen Berechnungen und den experimentellen Werten ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Mittels Gleichung (5) kann demnach auch der Einfluß der Matrixzusammensetzung auf die Wolframbestimmung abgeschätzt werden (vgl. dazu auch Abbildung 13 und 14).

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß der Unterschied zwischen Erzmatrix und  $\text{SiO}_2$ -Matrix für den Wert "a" - 14,8% für  $^{109}\text{Cd}$ -Anregungsstrahlung und - 14,6% für  $^{57}\text{Co}$ -Anregungsstrahlung beträgt. Der Matrixeffekt ist für beide Quellen also annähernd gleich.

Wenn eine Erzprobe Wasser enthält, dann wird dadurch die Analysengenauigkeit beeinflusst. Dies kann ebenfalls im Matrixabsorptionseffekt berücksichtigt werden:

$$a = a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{1 - C} + a_{\text{erz}} \cdot \left(1 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{1 - C}\right) \quad (13)$$

und:

$$\delta a = \frac{(a_{\text{H}_2\text{O}} - a_{\text{erz}}) \Delta C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}_2\text{O}} (a_{\text{H}_2\text{O}} - a_{\text{erz}}) + (1 - C) a_{\text{erz}}} \quad (14)$$

Daraus läßt sich für wechselnde Wasserkonzentrationen  $\Delta C_{\text{H}_2\text{O}}$  der relative Fehler in der Wolframbestimmung ermitteln.

Der Koeffizient  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  beträgt für  $^{109}\text{Cd}$ -Strahlung  $0,390 \text{ cm}^2 / \text{g}$  und für  $^{57}\text{Co}$ -Strahlung  $0,362 \text{ cm}^2 / \text{g}$ . Beim Übergang von trockenen Proben zu solchen mit 10% Wassergehalt erhält man aus Gleichung (14) für beide Strahlenquellen  $\delta a$ -Werte, die unterhalb 3% liegen (und zwar für angenommene Wolfram-Konzentrationen zwischen 0 und 10%).

Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß der maximale Fehler für die Wolfram-Bestimmung, verursacht durch Variation der Matrix und des Wassergehaltes, nicht größer als 8 - 9 % ist, wenn man Eichkurven für eine mittlere Matrix und etwa 5% Feuchtigkeit zugrundelegt. Diese Eichkurven können aus Gleichung (4) unter Verwendung der theoretischen Mittelwerte für "a" aus Tabelle 1 bestimmt werden. Außerdem können diese Koeffizienten aus den experimentellen Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt werden.

5. Verhältnis von Fluoreszenzstrahlung zu Comptonstreustrahlung

---

Die Intensität der Comptonstreustrahlung ist von der Zusammensetzung der Probe (vgl. Gleichung 3) und von der Geometrie der Meßanordnung abhängig. Der Einfluß der Probenzusammensetzung ist in den Abbildungen 15 und 16 dargestellt. Kreise und Kreuze bedeuten wiederum die experimentell ermittelten Werte. Aus diesen Daten und Gleichung (3) wurden die Koeffizienten

$$\frac{a_s}{b_s}$$

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate errechnet und in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Quelle	Koeffizienten $\frac{a_s}{b_s}$	
	Erz-Matrix	SiO <sub>2</sub> -Matrix
<sup>109</sup> Cd	0.174	0.160
<sup>57</sup> Co	0.0840	0.0782

Aus Gleichung (3) und unter Verwendung obiger  $\frac{a_s}{b_s}$  Werte wurden die in den Abbildungen 15 und 16 gezeigten Kurven errechnet. Aus dem Kurvenverlauf sieht man, daß sich die Intensität der

Comptonstreustrahlung durch Änderung der Matrix in ähnlicher Weise verändert wie die Intensität der Fluoreszenzstrahlung. In Abbildung 17 ist eine Eichkurve dargestellt, die man durch Verhältnisbildung von Fluoreszenzstrahlung zu Comptonstreustrahlung erhält. Der Kurvenverlauf wurde errechnet aus Gleichung (8) und den Koeffizienten der Tabelle 1 und 2. Abbildung 17 zeigt qualitativ, daß für beide Strahlenquellen der Matrixeffekt teilweise erheblich reduziert ist. Quantitativ kann dies aus Gleichung (8) abgeleitet werden. Die relative Änderung des Verhältnisses Fluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung  $\delta(J_{fa}/J_{sa})$ , hervorgerufen durch relative Änderungen der Zusammensetzung der Matrix (charakterisiert durch  $\delta a$ ,  $\delta a_s$ ), kann danach folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\delta \left( \frac{J_{fa}}{J_{sa}} \right) = \frac{\delta a_s}{1 + \frac{C}{(1-C) \frac{a_s}{b_s}}} - \frac{\delta a}{1 + \frac{C}{(1-C) \frac{a}{b}}} \quad (15)$$

Den relativen Fehler  $\delta C$  für die Konzentrationsbestimmung  $C$ , verursacht durch die relative Änderung von  $\delta(J_{fa}/J_{sa})$ , erhält man aus Gleichung (8):

$$\delta C = \frac{\delta \left( \frac{J_{fa}}{J_{sa}} \right)}{\frac{C}{C+p} + \frac{Q}{C+Q}} \quad (16)$$

Die Abhängigkeit  $\delta C$  von  $C$  ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Verringerung des Matrixeffekts kann im Verhältnis  $\delta C_{f/s}/\delta C_f$  ausgedrückt werden. Dies ist aus Abbildung 19 zu ersehen. Daraus folgt, daß mit einer  $^{109}\text{Cd}$ -Quelle bessere Ergebnisse erzielt werden als mit einer  $^{57}\text{Co}$ -Quelle und daß der Einfluß des Matrixeffektes um so günstiger korrigiert werden kann, je höher die Wolfram-Konzentration liegt.

Ein Vergleich mit einer Standardprobe wird nur benötigt, um den Koeffizienten  $R$  (vgl. Gleichung 8) für bestimmte Geometriebedingungen zu ermitteln. Für die Analyse selbst sind dann nur Messungen für  $J_{fa}$  und  $J_{sa}$  notwendig. Da Fluoreszenzstrahlung und Comptonstreustrahlung gleichermaßen von der Aktivität der Quelle abhängen, ist auch keine spezielle Korrektur für die Aktivitätsabnahme der Anregungsstrahlung nötig.

Als Schlußfolgerung ist festzustellen, daß die Verhältnisbildung Fluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung vor allem für höhere Wolframkonzentrationen geeignet ist. In dem für die Praxis oft interessierenden Konzentrationsbereich von 0% - ~2% Wolfram ist der Vorteil der kombinierten Methode gegenüber der einfachen Fluoreszenzstrahlung (mittlere Eichkurve für letztere zugrunde gelegt) nicht so groß, als daß die kombinierte Methode unbedingt angewandt werden müßte.

#### 6. Auswahl einer optimalen Meßmethode

-----

Es ist bereits ausgeführt worden, daß ein Meßverfahren zur Bestimmung von Wolfram in Gesteinen dann besonders günstig sein wird, wenn es durch die Matrix nur wenig beeinflusst wird. Daneben ist jedoch als weiterer wichtiger Gesichtspunkt zur Gesamtbeurteilung der Meßmethode noch die Meßempfindlichkeit mit heranzuziehen. Letztere gibt darüber Aufschluß, wie der statistische Fehler der Meßwerte die Genauigkeit einer Einzelbestimmung beeinflusst. Die Empfindlichkeiten für die normale Röntgenfluoreszenzmethode und die kombinierte Methode Röntgenfluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung wurden aus Gleichung (10) bzw. (12) ermittelt (Abb. 20). Daraus sieht man, daß die Empfindlichkeit um so besser ist, je höher die Energie der Primärstrahlung liegt. Diese Aussage ist für beide Methoden gültig (vgl. dazu auch Ref. [17] und [18]). Die Empfindlichkeit der kombinierten Methode mit  $^{57}\text{Co}$  als Anregungsquelle (Kurve d) erweist sich als am günstigsten. Diese Feststellung trifft jedoch wiederum besonders für höhere Wolframkonzentrationen zu, bei Konzentrationen unterhalb 2% Wolfram sind die Unterschiede nur noch gering und daher relativ unbedeutend.

Bei der Auswahl einer optimalen Meßmethode muß ferner das Verhältnis des eigentlichen Meßsignals zum Untergrund berücksichtigt werden. Dies ist vor allem dann wichtig, wenn niedrige Wolframkonzentrationen vorliegen. Die Abbildungen 10 und 11 zeigen, daß der Energieabstand zwischen dem  $W-K_{\alpha}$ -Peak und dem Streupeak für  $^{109}\text{Cd}$ -Quelle 6 - 7 keV, für eine  $^{57}\text{Co}$ -Quelle ungefähr 25 keV beträgt. Durch Überlappung und Multistreuung liegt der Untergrund für den  $W-K_{\alpha}$ -Peak bei Verwendung der  $^{57}\text{Co}$ -Quelle niedriger. Das Verhältnis Meßsignal zu Untergrund kommt in Abbildung 21 zum Ausdruck und zeigt eine deutliche Überlegenheit von  $^{57}\text{Co}$  gegenüber  $^{109}\text{Cd}$ .

Für die Auswahl der optimalen Meßmethode kann man in Abwägung aller verschiedenen Einflüsse (vgl. dazu Abb. 18 - 21) feststellen, daß für kleine Wolframkonzentrationen die normale Röntgenfluoreszenzmethode mit  $^{57}\text{Co}$ -Anregungsquelle am günstigsten erscheint. Für höhere Wolframkonzentrationen, beispielsweise ab 5% Wolfram, bietet die kombinierte Methode Röntgenfluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung Vorteile; insgesamt ist jedoch auch hier eine Überlegenheit von  $^{57}\text{Co}$  gegenüber  $^{109}\text{Cd}$  als Anregungsstrahlung festzustellen.

## 7. Analyse natürlicher Erzproben

-----

Die Ergebnisse der Wolframbestimmung in 5 natürlichen Erzproben werden in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Probe	$^{109}\text{Cd}$				$^{57}\text{Co}$				Aktiv. Anal. % W
	Fluoreszenzstrahlung			Fluoreszenzstrlg. Comptonstreustrlg.	Fluoreszenzstrahlung			Fluoreszenzstrlg. Comptonstreustrlg.	
	SiO <sub>2</sub> -Matrix % W	Erzmatrix % W	mittlere Matrix % W		SiO <sub>2</sub> -Matrix % W	Erzmatrix % W	mittlere Matrix % W		
1	0.67 $\pm$ 0.04	0.79 $\pm$ 0.05	0.73 $\pm$ 0.05	0.76 $\pm$ 0.18	0.76 $\pm$ 0.02	0.89 $\pm$ 0.02	0.83 $\pm$ 0.02	0.78 $\pm$ 0.01	0.86
2	4.82 $\pm$ 0.34	5.61 $\pm$ 0.40	5.21 $\pm$ 0.36	4.80 $\pm$ 0.68	5.38 $\pm$ 0.08	6.24 $\pm$ 0.09	5.81 $\pm$ 0.09	5.19 $\pm$ 0.04	5.03
3	0.28 $\pm$ 0.03	0.33 $\pm$ 0.03	0.30 $\pm$ 0.03	0.17 $\pm$ 0.15	0.21 $\pm$ 0.01	0.25 $\pm$ 0.01	0.23 $\pm$ 0.01	0.22 $\pm$ 0.005	0.37
4	0.68 $\pm$ 0.04	0.80 $\pm$ 0.05	0.74 $\pm$ 0.05	0.60 $\pm$ 0.17	0.76 $\pm$ 0.02	0.89 $\pm$ 0.02	0.82 $\pm$ 0.02	0.78 $\pm$ 0.01	0.89
5	11.46 $\pm$ 1.32	13.20 $\pm$ 1.50	12.34 $\pm$ 1.40	11.86 $\pm$ 1.26	11.91 $\pm$ 0.24	13.67 $\pm$ 0.27	12.80 $\pm$ 0.26	12.34 $\pm$ 0.10	13.13

Die Bestimmungen wurden sowohl mittels der einfachen Fluoreszenzmethode anhand dreier verschiedener Eichkurven ( $\text{SiO}_2$ , Erz, mittlere Matrix) als auch nach der kombinierten Methode Fluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung durchgeführt. Unter Zugrundelegung einer Standardabweichung von  $2\sigma$  sind die Fehler bei Verwendung einer  $^{109}\text{Cd}$ -Quelle im Gegensatz zu einer  $^{57}\text{Co}$ -Quelle relativ hoch. Dies ist auf das schlechtere Verhältnis Fluoreszenzstrahlenintensität zu Untergrund (Abb. 21) und die notwendige Subtraktion des Untergrundes nach der Trapezmethode (s. Anhang) zurückzuführen. Der Einfluß der Matrix geht daher bei der  $^{109}\text{Cd}$ -Quelle im allgemeinen Fehler unter und tritt nur bei den genaueren  $^{57}\text{Co}$ -Messungen zutage. Wie Tabelle 3 zeigt, wurden außerdem aktivierungsanalytische Wolframbestimmungen in den 5 Erzproben durchgeführt. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenzanalyse und der Aktivierungsanalyse sind zufriedenstellend, vor allem wenn man in Betracht zieht, daß zur Aktivierungsanalyse für jede Probe nur wenige Gramm benötigt wurden und Inhomogenitäten im Material nicht ganz auszuschließen sind.

#### 8. Grundsätzliches über Bohrlochmessungen

-----

Um eine optimale Meßgeometrie zu erreichen, müssen für einen definierten Bohrlochdurchmesser folgende Punkte in Betracht gezogen werden (s. auch Abb. 8):

Abstand zwischen Quelle und Detektor,  
Abstand zwischen Quelle und Abschirmung (d),  
Abstand zwischen Abschirmung und Detektor (D),  
Gestalt und Höhe der Abschirmung,  
schließlich das Abschirmmaterial selbst.

Auf die Vorteile der Verwendung von Zinn als Abschirmmaterial wurde bereits früher in Abschnitt III.3 eingegangen. Für die in der Bohrlochgeometrie verwendeten konischen (Abb. 8) und zylindrischen Ab-

schirmformen konnte aus Zeitgründen kein Pb-freies Zinn beschafft werden, so daß schließlich doch Pb als Abschirmmaterial eingesetzt wurde.

Es ist bekannt, daß für die nichtdispersive Röntgenfluoreszenzanalyse mit Strahlenkollimierung der günstigste Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahlung bei  $\pi/2$  liegt [19].

Folgende zwei Fälle werden betrachtet:

- a) die Anregung ( $J_{o1}$ ) erfolgt in der Nähe der Bohrlochwand und die charakteristische Fluoreszenzstrahlung ( $J_{f1}$ ) geht durch die Mitte der oberen Detektorfläche (Punkt A in Abb. 8)
- b) die Anregung ( $J_{o2}$ ) in der Probe erfolgt im Abstand  $g$  von der Bohrlochwand und die charakteristische Fluoreszenzstrahlung ( $J_{f2}$ ) geht durch Punkt B (Abb. 8) der seitlichen Detektorzylinderfläche.

Die Bedingung  $\frac{\pi}{2}$  für den Streuwinkel führt für den Fall a, wie einfach aus Abb. 8 zu ersehen ist, dazu, daß der Abstand Quelle - Detektor =  $2R$ , d.h. identisch mit dem Bohrlochdurchmesser, ist. Für den Fall b führt die Streuwinkelbedingung zu

$$g = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{h}{2} + r \right)$$

wobei  $h$  die Höhe des Detektors und  $r$  seinen Durchmesser bedeutet. Für den in dieser Arbeit verwendeten Detektor ergibt sich ein Wert  $g = 1,5$  cm. Unter Verwendung der Gleichung (1) kann man zeigen, daß aus einer Materialtiefe von 1,5 cm für Pulverproben ungefähr 70% der charakteristischen Wolframstrahlung kommen. Dieser Bereich ist also der für die Analyse entscheidende Teilbereich.

Ähnlich läßt sich ableiten, daß der Durchmesser der Abschirmung  $\approx 2(p+s)$  sein sollte.

Die Höhe der Abschirmung muß so gewählt werden, daß der Detektor vor der Primärstrahlung voll geschützt ist.

Wenn die Entfernung Quelle-Detektor nur vom Bohrlochdurchmesser und der Abstand Abschirmung-Detektor nur vom Abschirmdurchmesser ( $s$  ist für einen definierten Detektor konstant) abhängen, dann ergibt sich für den Abstand Quelle-Abschirmung  $d$  folgende Bedingung:

$$d \approx 2R - s - D - \text{Abschirmhöhe} \quad (17)$$

Beträgt der Abschirmdurchmesser beispielsweise 5 cm, so findet man für die in Abbildung 8 gezeigte Abschirmform, daß der Streuwinkel ungefähr  $90 \pm 15^\circ$  beträgt. Für die  $^{109}\text{Cd}$ -Quelle sollte demnach die Streustrahlung [19] ungefähr bei  $75 \pm 3$  keV, für eine  $^{57}\text{Co}$ -Quelle bei  $98,5 \pm 4,5$  keV liegen. Die experimentell ermittelten Spektren für beide Quellen sind in Abbildung 22 und 23 dargestellt. Für die Streupeaks zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den vorstehend genannten Energiewerten. Die in Abb. 23 sekundär auftretenden Bleiröntgenlinien könnten, wie oben ausgeführt wurde, eliminiert werden, wenn anstelle der Bleiabschirmung Zinn mit entsprechender Abschirmdicke verwendet würde. Antimon käme als Abschirmmaterial ebenfalls infrage.

Zur Einstellung optimaler Meßbedingungen muß noch der relative Fehler der gemessenen Wolframstrahlung unter besonderer Berücksichtigung der Subtraktion des Untergrundes beachtet werden. Dieser Fehler hängt sowohl vom Abstand Quelle-Detektor als auch vom Abstand Quelle-Abschirmung ab. Dies ist in Abbildung 24 dargestellt. In der Nähe des optimalen Abstandes  $2R$  (im vorliegenden Fall bis 12 cm) ist der Einfluß relativ unbedeutend; weicht der Abstand Quelle-Detektor jedoch erheblich von  $2R$  ab, dann nimmt der relative Fehler der Wolframintensitätsbestimmung stark zu. Dies ist ein direkter Beweis, daß die angestellten einfachen theoretischen Überlegungen über günstigste Meßbedingungen mit den Experimenten in sehr guter Übereinstimmung stehen.

Die Eichkurven aus Abbildung 13 und 14 für Kompaktgeometrie lassen sich vermutlich auch auf Bohrlochgeometrie anwenden. Eine praktische Überprüfung war nicht möglich, da dazu nicht genügend

Probenmaterial zur Verfügung stand. Für die kombinierte Methode Fluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung wird für die Bohrlochgeometrie eine andere Eichung benötigt, da besonders die Streustrahlung von der Meßgeometrie außerordentlich stark abhängt.

#### IV. Zusammenfassung

Wolframbestimmungen in Gesteinsproben wurden mittels nichtdispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Theoretisch gewonnene Daten zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Von der Matrix praktisch unabhängig ist die Methode dann, wenn man das Verhältnis Fluoreszenzstrahlung zu Comptonstreustrahlung bildet. Dabei spielt jedoch die Meßgeometrie eine wesentliche Rolle.

Eine Analyse natürlicher Erzproben ergab zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen der Reaktor-Aktivierungsanalyse und der Röntgenfluoreszenzanalyse, besonders dann, wenn für die einfache Fluoreszenzmethode Eichkurven für mittlere Probenzusammensetzung oder die kombinierte Methode Fluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung angewandt wurden.

Eine einfache Methode zur Abschätzung optimaler Bedingungen für Messungen in einem Bohrloch wurden gegeben.

Als Primärstrahlenquelle ist  $^{57}\text{Co}$  besser geeignet als  $^{109}\text{Cd}$ ; bei Verwendung von  $^{57}\text{Co}$  kann mit einem NaJ-Detektor und einem entsprechend billigen Meßaufbau gearbeitet werden.

Literatur

- [ 1 ] A. Lubecki, H. Vogg, Project Actiniden. Zweiter Halbjahresbericht 1971 (PACT Bericht Nr. 19).  
Januar 1972 - KFK 1544 S. 169
- [ 2 ] M.A. Blokhin, Metody Rentgeno-spektralnych issledowanii, Moscow, S. 303, 1959 (in russisch). Methodes of X-Ray Spectroscopic Research, Pergamon, New York, 1965
- [ 3 ] J.F. Cameron, J.R. Rhodes, Nucleonics, 19, Nr. 6, 53 (1961)
- [ 4 ] A. Lubecki, J. Radioanal. Chem., 6, 193 (1970)
- [ 5 ] A. Lubecki, J. Radioanal. Chem., 2, 3 (1969)
- [ 6 ] J. Sherman, Spectrochim. Acta, 7, 283 (1955)
- [ 7 ] W. Weinländer: Gesteinzusammensetzung für Neutronenflußberechnungen für das Bohrlochexperiment Mittersill, PACT 3542
- [ 8 ] E. Patrossi, in: R. Theisen: Qualitative Electron Microprobe Analysis, Springer, Berlin-Heidelberg, 1965, S. 32
- [ 9 ] J.H. Mc Crary and others, Phys. Rev., 153, 307 (1967)
- [ 10 ] A.L. Conner, H.F. Atwater, E.H. Plassman, Phys. Rev. A, 1, 539 (1970)
- [ 11 ] F. Claisse and C. Samson, Adv. X-Ray Analysis, 5, 335 (1962)
- [ 12 ] A. Lubecki, B. Hożyńska and M. Wasilewska, Spectrochim. Acta, 23 B, 465 (1968)
- [ 13 ] P.F. Berry, T. Furuta and J.R. Rhodes, Adv. X-Ray Analysis, 12, 612 (1969)

- [14] A. Lubecki, M. Wasilewska and L. Górski, Spectrochim. Acta, 23 A, 831 (1967)
- [15] H. Müller, Proc. of the Fifth Intern. Instr. and Measur. Conf. Vol. II, Stockholm, 1960 S. 733
- [16] A. Lubecki, J. Radioanal. Chem., 1, 413 (1968)
- [17] A. Lubecki, M. Wasilewska, J. Radioanal. Chem., 1, 211 (1968)
- [18] A. Lubecki, J. Radioanal. Chem., 4, 337 (1970)
- [19] C.M. Davisson, R.D. Evans: Revs. Mod. Phys., 24, 79 (1952)

## Abbildungen

- Abb. 1: Theoretische Abhängigkeit der relativen  $W\text{-}K_{\alpha}$ -Intensität ( $^{109}\text{Cd}$  als Primärstrahlung) von der Massenbelegung der Probe, berechnet für 1% W (Kurve a) und 10% W (Kurve b) im Erz.
- Abb. 2: Abhängigkeit der  $W\text{-}K_{\alpha}$ -Intensität von der Korngröße der Probe für  $^{57}\text{Co}$  und  $^{109}\text{Cd}$  als Primärstrahlenquelle. Die Kurven sind gültig für Konzentrationen zwischen 0 und 10% W in  $\text{SiO}_2$ -Matrix. Normiert wurde auf die Korngröße von 60  $\mu\text{m}$ . Die ausgezogenen Kurven wurden nach Gleichung (6) ermittelt, den gestrichelten Kurven liegt Berry's Theorie<sup>[13]</sup> zugrunde.
- Abb. 3: Experimentell ermittelte Abhängigkeit der relativen  $W\text{-}K_{\alpha}$ -Intensität ( $^{109}\text{Cd}$  als Primärstrahlung) von der Massenbelegung der Probe. Normiert wurde auf eine Massenbelegung von 9.1  $\text{g}/\text{cm}^2$ . Kurve a entspricht einer W-Konzentration von 11,1% W, Kurve b von 4.75% W und Kurve c von 0.85% W.
- Abb. 4: Spektrum der Primärstrahlung einer  $^{109}\text{Cd}$ -Quelle.
- Abb. 5: Spektrum der Primärstrahlung einer  $^{57}\text{Co}$ -Quelle.
- Abb. 6: Kompakt-Geometrieordnung ohne Strahlenkollimierung für Messungen mit einer 1 mCi  $^{109}\text{Cd}$ -Quelle.
- Abb. 7: Kompaktgeometrieordnung mit Strahlenkollimierung für Messungen mit einer 10 mCi  $^{57}\text{Co}$ -Quelle.
- Abb. 8: Meßanordnung für Bohrlochgeometrie
- Abb. 9: Röntgenfluoreszenzspektrum einer Probe mit 0,7% W (Anregungsstrahlung  $^{57}\text{Co}$ )  
Kurve a: Kompaktgeometrie ohne Strahlenkollimierung (1 mCi  $^{57}\text{Co}$ )  
Kurve b: Kompaktgeometrie mit Strahlenkollimierung (10 mCi  $^{57}\text{Co}$ )

- Abb. 10: Spektrum eines natürlichen Erzes mit 0,7%W (Kurve a) sowie Spektrum von reinem  $\text{SiO}_2$  (Kurve b). (Anregungsstrahlung  $^{109}\text{Cd}$ )
- Abb. 11: Spektrum eines natürlichen Erzes mit 0,7% W (Kurve a) sowie Spektrum von reinem  $\text{SiO}_2$  (Kurve b) (Anregungsstrahlung  $^{57}\text{Co}$ ).
- Abb. 12: Teil von Spektrum "a" aus Abb. 11 nach Abzug des  $\text{SiO}_2$ -Untergrundes.
- Abb. 13: W-Eichkurven mit  $^{109}\text{Cd}$  als Primärstrahlenquelle. Kreise und Kreuze stellen experimentell ermittelte Werte für  $\text{SiO}_2$ -(a)- bzw. Erz-(b)-Matrix dar. Die Kurven selbst wurden theoretisch ermittelt.
- Abb. 14: W-Eichkurven mit  $^{57}\text{Co}$  als Primärstrahlenquelle (mit Strahlenkollimierung) (Erläuterung s. Abb. 13).
- Abb. 15: Abhängigkeit der Comptonstreustrahlung ( $^{109}\text{Cd}$ -Quelle) von der Zusammensetzung der Probe. Kurve a gilt für  $\text{SiO}_2$ -Matrix, Kurve b für Erz-Matrix. Der jeweilige Kurvenverlauf wurde aus Gleichung (3) und den Koeffizienten der Tab. 2 errechnet.
- Abb. 16: Abhängigkeit der Comptonstreustrahlung ( $^{57}\text{Co}$ -Quelle) von der Zusammensetzung der Probe (Erläuterung s. Abb. 15).
- Abb. 17: Eichkurven für kombinierte Methode Fluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung; Kurve a für  $^{109}\text{Cd}$ , Kurve b für  $^{57}\text{Co}$ . Der jeweilige Kurvenverlauf wurde aus Gleichung (8) und den Mittelwerten der Koeffizienten  $\frac{a}{b}$  und  $\frac{a_s}{b_s}$  sowohl für  $\text{SiO}_2$  als auch für Erz-Matrix errechnet.

- Abb. 18: Relativer Fehler der Wolframbestimmung nach der Methode Fluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung beim Vertauschen von  $\text{SiO}_2$ -Matrix mit Erz-Matrix  
Kurve a:  $^{109}\text{Cd}$   
Kurve b:  $^{57}\text{Co}$
- Abb. 19: Erniedrigung des Matrixeinflusses bei Anwendung der kombinierten Methode Fluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung  
Kurve a:  $^{109}\text{Cd}$   
Kurve b:  $^{57}\text{Co}$
- Abb. 20: Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Röntgenfluoreszenzmethodemethode von der Wolframkonzentration. Kurven a und b wurden für die normale Fluoreszenzmethodemethode berechnet (sowohl für  $^{109}\text{Cd}$  (a) als auch für  $^{57}\text{Co}$  (b)). Kurven c und d gelten für die kombinierte Methode Fluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung (ebenfalls für  $^{109}\text{Cd}$  (c) und  $^{57}\text{Co}$  (d)).
- Abb. 21: Verhältnis Intensität W- $K_{\alpha}$ -Strahlung/Untergrund als Funktion der W-Konzentration
- Abb. 22: Röntgenfluoreszenzspektrum einer natürlichen Erzprobe (0,7% W) unter Bohrlochgeometriebedingungen ( $^{109}\text{Cd}$  als Anregungsstrahler).
- Abb. 23: Röntgenfluoreszenzspektrum einer natürlichen Erzprobe (0,7% W) unter Bohrlochgeometriebedingungen ( $^{57}\text{Co}$  als Anregungsstrahler).

Abb. 24: Abhängigkeit des relativen Fehlers der W-K $\alpha$ -Intensität (nach Abzug des Untergrundes) vom Abstand Quelle - Detektor und vom Abstand Quelle - Abschirmung (d)  
Benutzt wurde eine  $^{109}\text{Cd}$ -Quelle und eine zylindrische Abschirmung mit einem Durchmesser von 3 cm und 1 cm Höhe.

Abb. 25: Abzug des Untergrundes nach der "Trapez-Methode".

A N H A N G

Fehlerabschätzung :

Entsprechend Gleichung (9) ergibt die absolute Standardabweichung ( $\sigma_C$ ) von C:

$$\sigma_C = C \cdot S^{-1} \cdot \delta J_f' \quad (17)$$

$\delta J_f'$  bedeutet dabei die relative Standardabweichung von  $J_f'$   
( $J_f' = \frac{J_f}{J_{f_m}}$ ).

Für die normale Röntgenfluoreszenzmethode ist  $\delta J_f'$  davon abhängig, wie der Untergrund abgezogen wird. Für die  $^{109}\text{Cd}$ - und  $^{57}\text{Co}$ -Quelle ist dies jeweils verschieden.

1. Für  $^{109}\text{Cd}$  als Primärstrahlenquelle wird die Subtraktion des Untergrundes nach der Trapezmethode in Abb. 25 gezeigt.

Nimmt man einen trapezförmigen Verlauf des Untergrundes ( $J_b$ ) an, dann ergibt sich:

$$J_b = \frac{n_1}{n_2 - n_1} (J_{n_2} - J_{n_1}) \quad (18)$$

$J_{n_1}$ ,  $J_{n_2}$  bedeuten dabei die Impulsraten für  $n_1$  bzw.  $n_2$  Kanäle.

$$J_f = \frac{n_2}{n_2 - n_1} \cdot J_{n_1} - \frac{n_1}{n_2 - n_1} \cdot J_{n_2} \quad (19)$$

Die relative Standardabweichung von  $J_f$  ( $\delta I_f$ ) kann dann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\delta^2 J_f = \left( \frac{n_2}{n_2 - n_1} \right)^2 \sigma^2 J_{n_1} + \left( \frac{n_1}{n_2 - n_1} \right)^2 \sigma^2 J_{n_2} \quad (20)$$

bzw.

$$\delta J_{f'} = (\delta^2 J_f + \delta^2 J_{fm}) \frac{1}{2} \quad (21)$$

$\delta^2 J_{fm}$  gilt für eine Standardprobe und wird ebenfalls anhand von Gleichung (20) berechnet.

2. Für  $^{57}\text{Co}$  als Primärstrahlenquelle kann der Untergrund für jede Probe gleich behandelt werden. Dementsprechend kann die Impulsrate  $J_{f'}$ , wie folgt berechnet werden:

$$J_{f'} = \frac{J_{n_1} - J_b}{J_{n_1m} - J_b} \quad (22)$$

In diesem Fall kann  $J_b$  getrennt (als  $J_{n_1}$ ) aus der reinen Matrix (in diesem Falle  $\text{SiO}_2$ ) ermittelt werden.

$J_{n,m}$  bezieht sich auf die Standardprobe und hat dieselbe Bedeutung wie  $J_{n_1}$ . Aus Gleichung (22) erhält man:

$$\delta^2 J_{f'} = \frac{\sigma^2 J_{n_1}}{(J_{n_1} - J_b)^2} + \frac{\sigma^2 J_{n_1m}}{(J_{n_1m} - J_b)^2} + \frac{(J_{n_1m} - J_{n_1})^2 \cdot \sigma^2 J_b}{(J_{n_1m} - J_b)^2 (J_{n_1} - J_b)^2} \quad (23)$$

Durch getrennte Messung von  $J_b$  und damit möglichen längeren Meßzeiten kann man den relativen Fehler wesentlich verringern.

### 3. Kombinierte Methode Fluoreszenzstrahlung/Comptonstreustrahlung

Hierfür gilt:

$$\sigma_C = C \cdot S_{f/s}^{-1} \cdot \delta J_f \quad (24)$$

Für die  $^{109}\text{Cd}$ -Quelle ist  $\delta J_f$  aus Gleichung (20) gegeben.  
Für  $^{57}\text{Co}$  kann  $\delta J_f$  aus folgender Formel ermittelt werden:

$$\delta^2 J_f = \frac{\sigma^2 J_{n_1} + \sigma^2 J_b}{(J_{n_1} - J_b)^2} \quad (25)$$

Abb.1

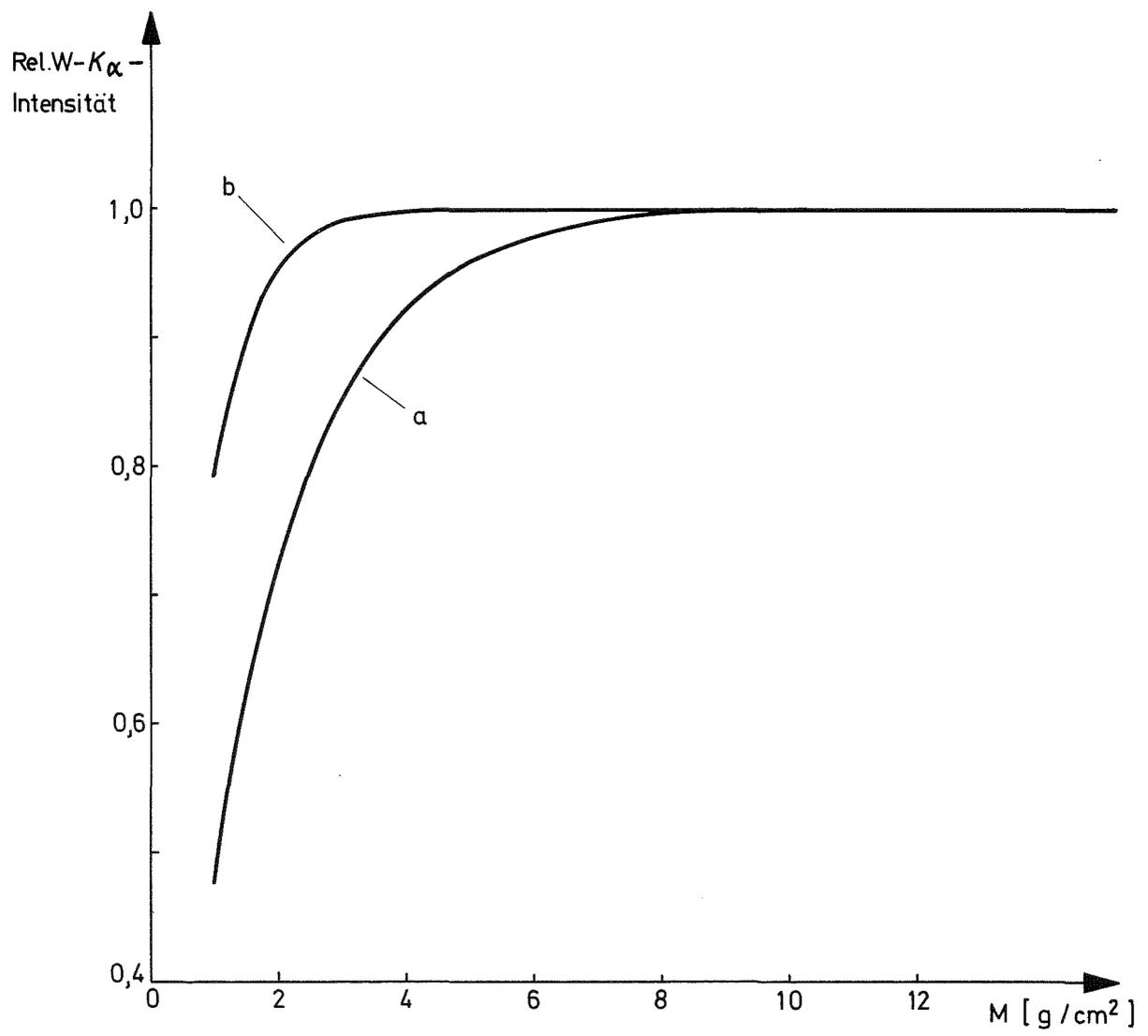


Abb. 2

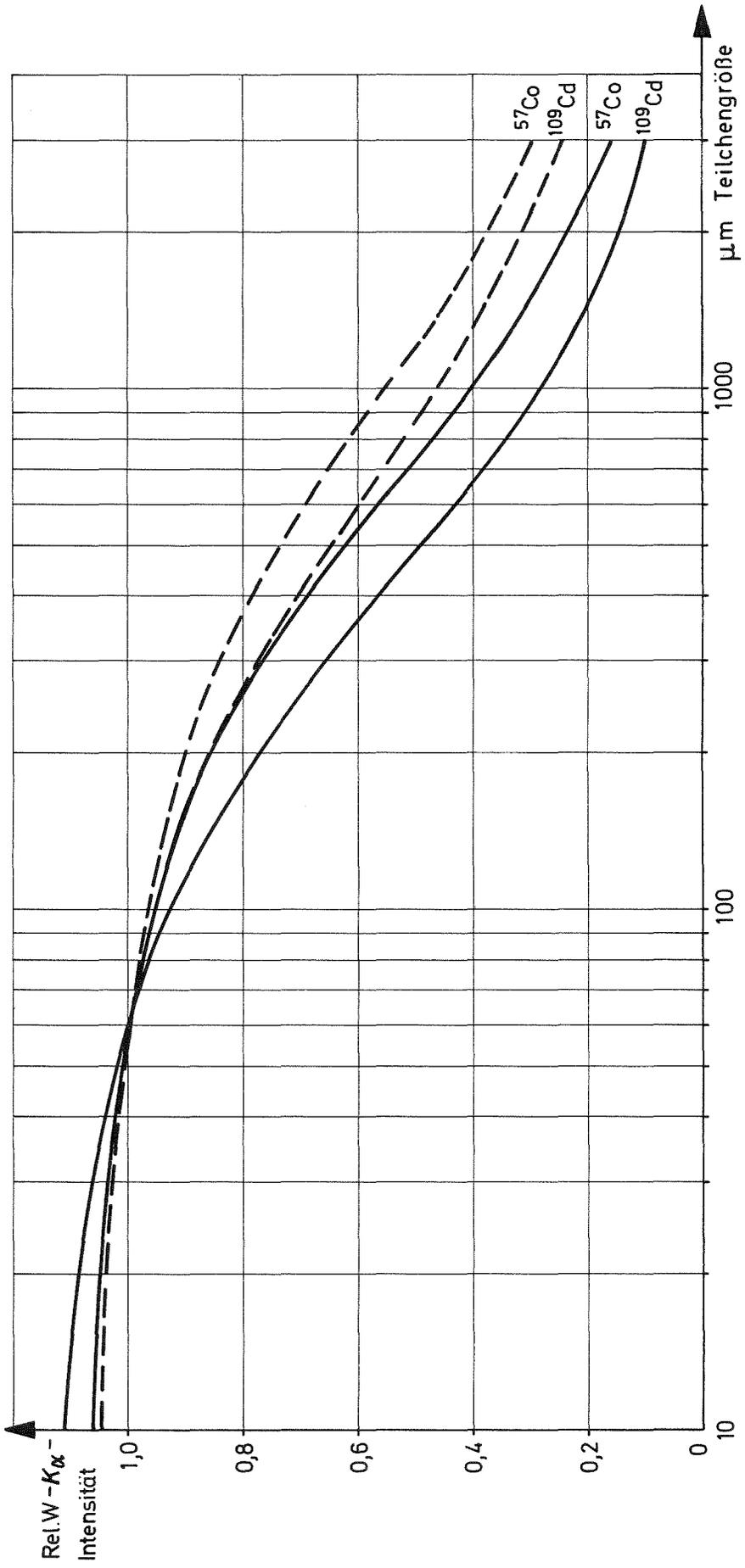
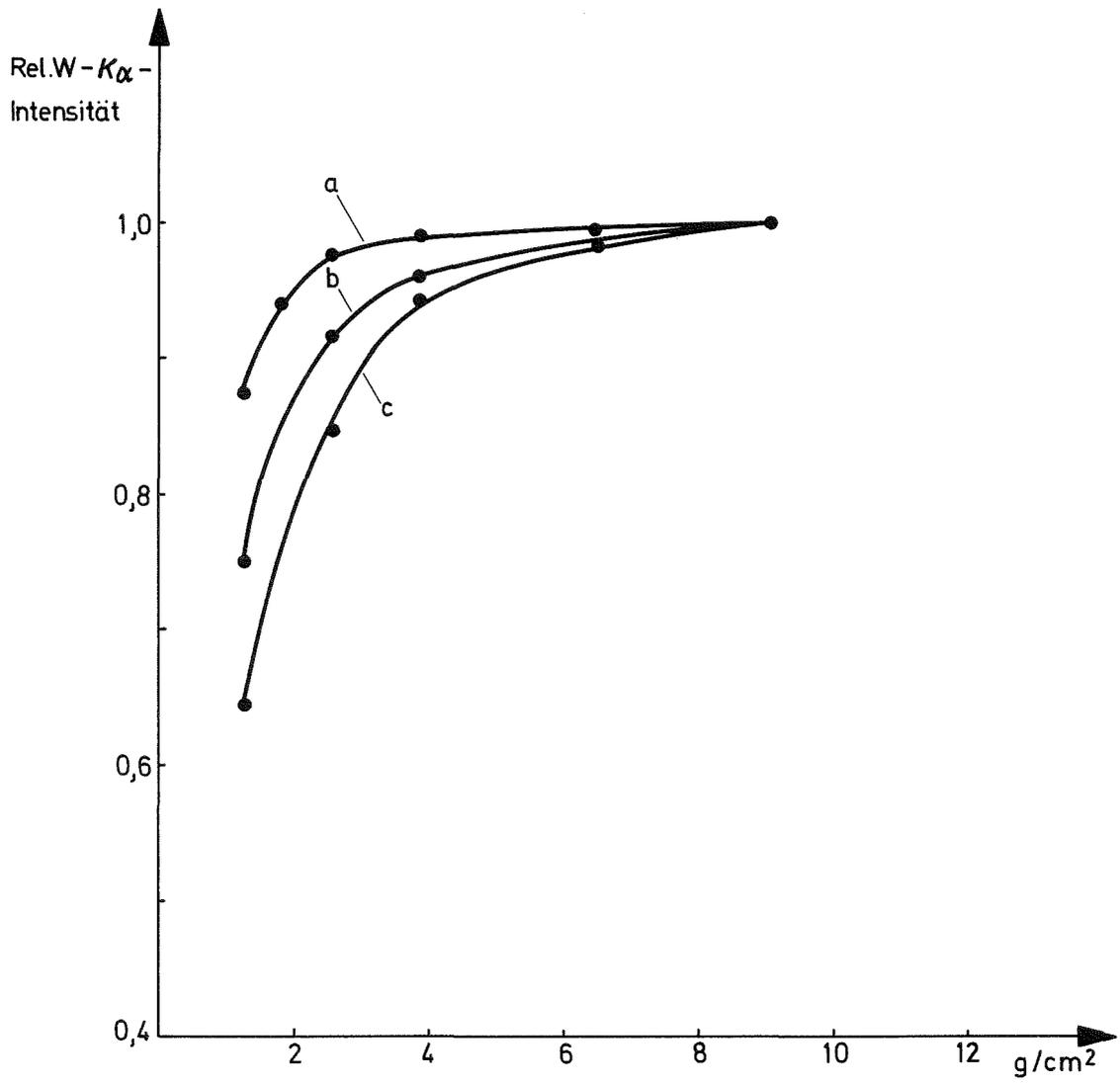
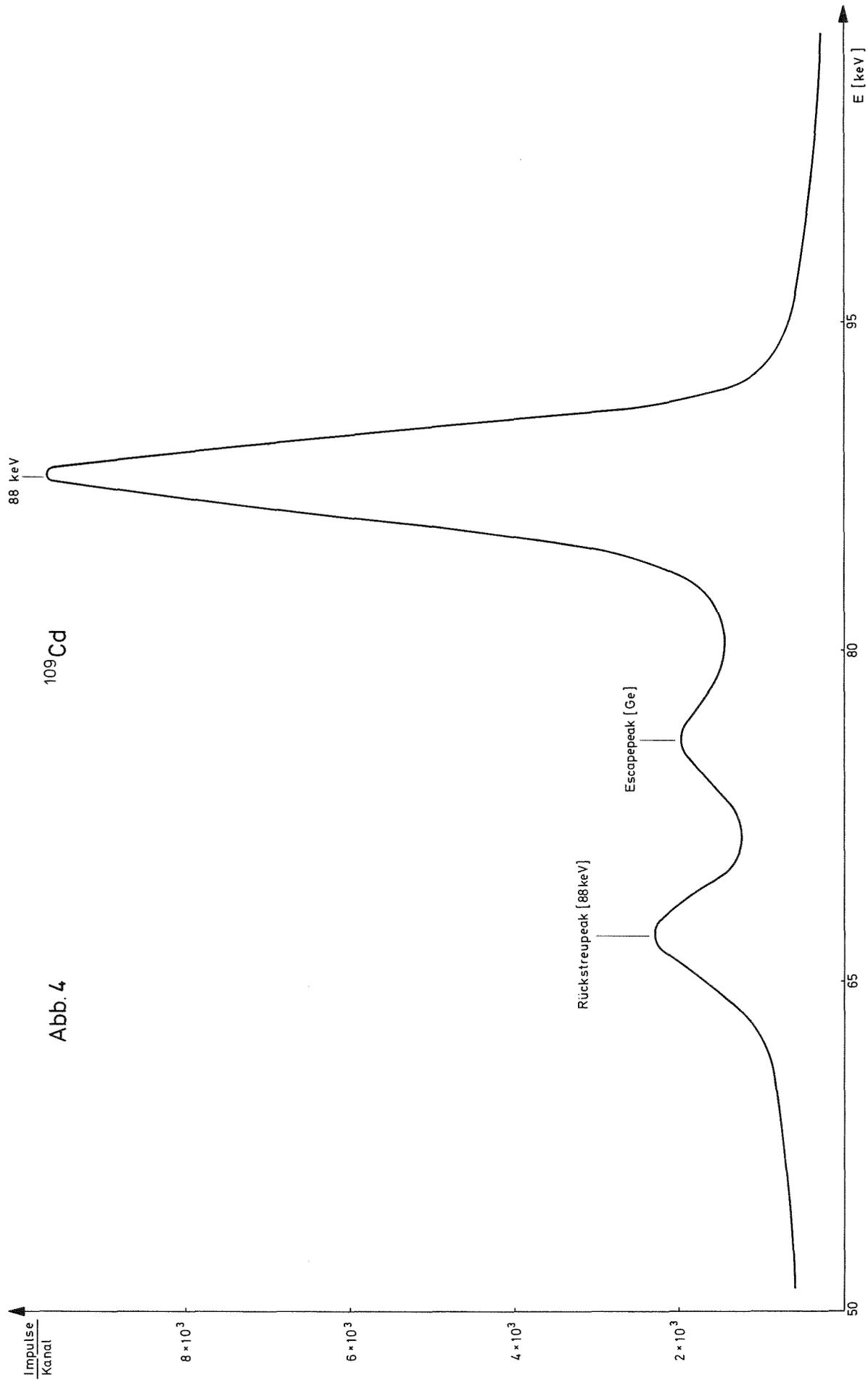


Abb. 3





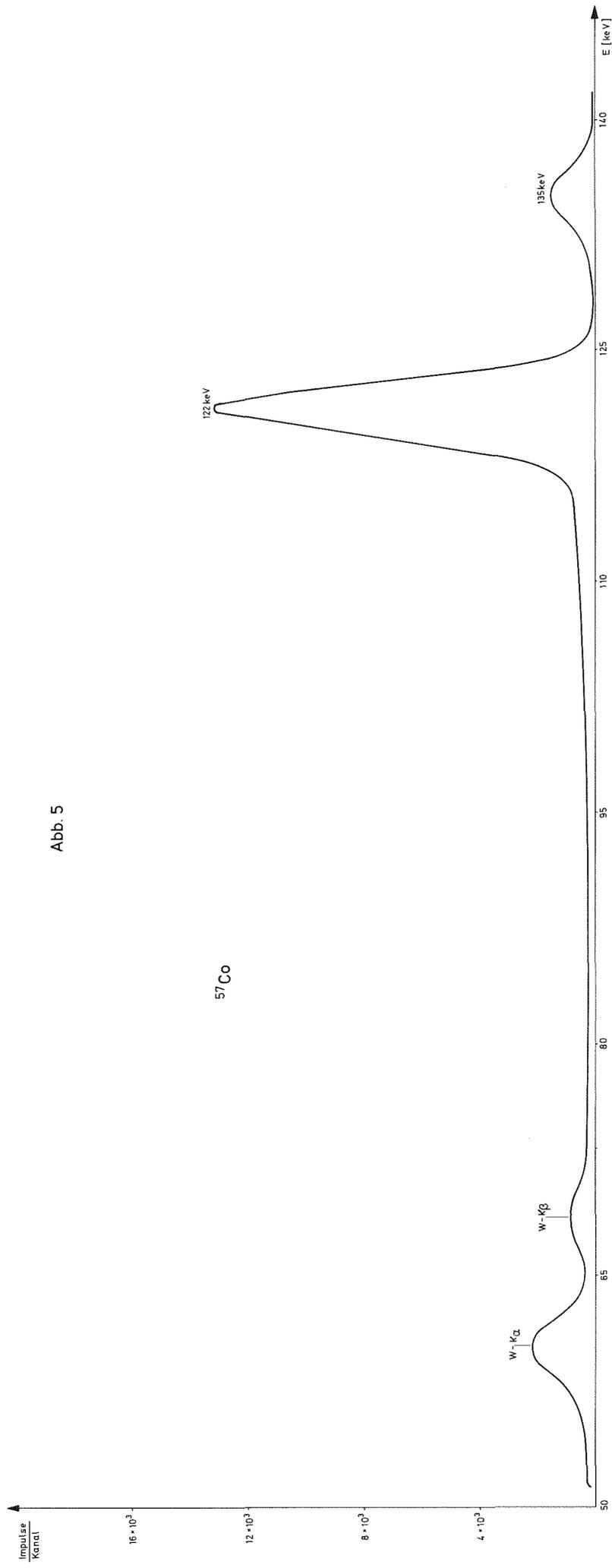


Abb. 5

$^{57}\text{Co}$

Abb. 6

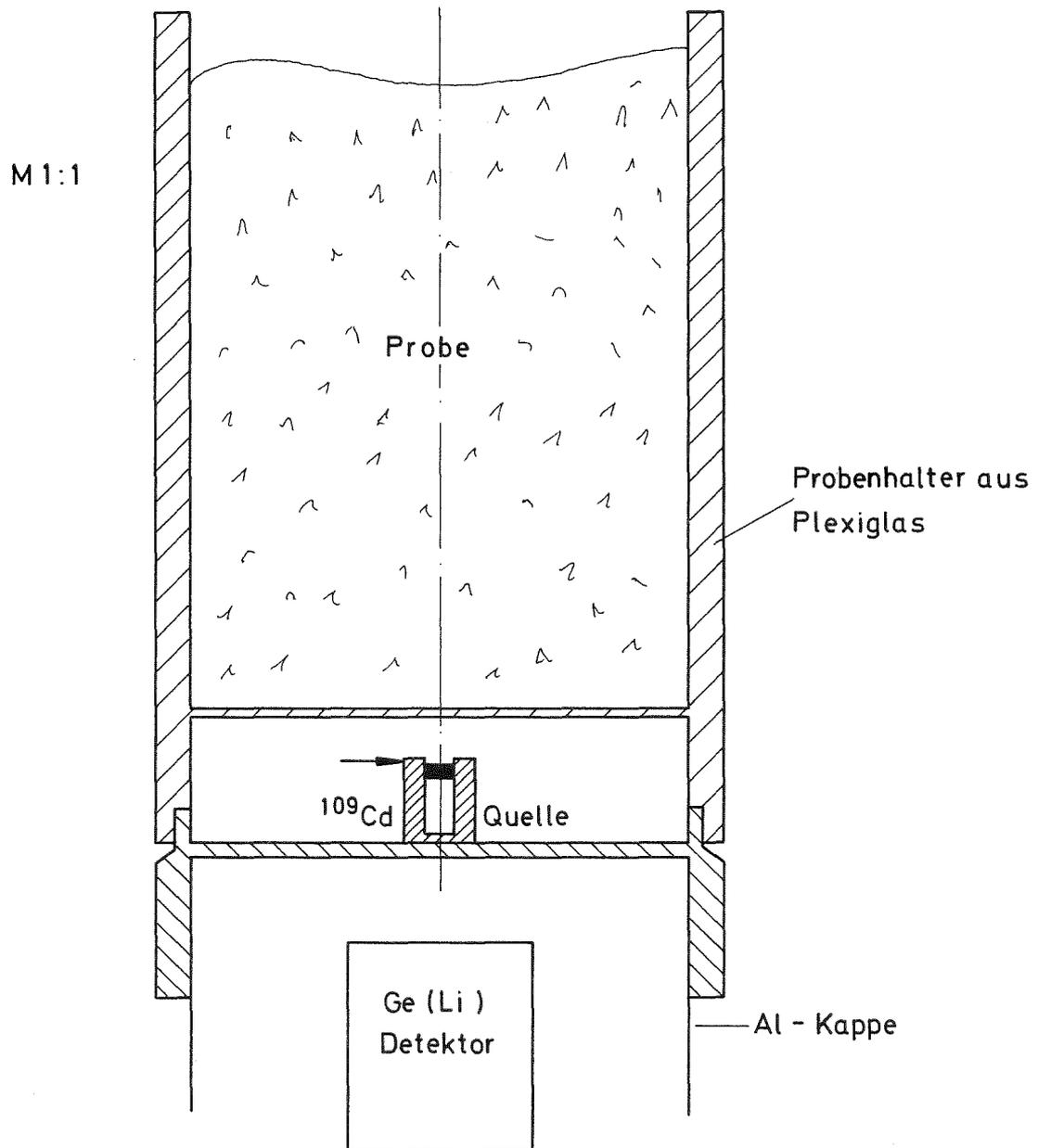


Abb. 7

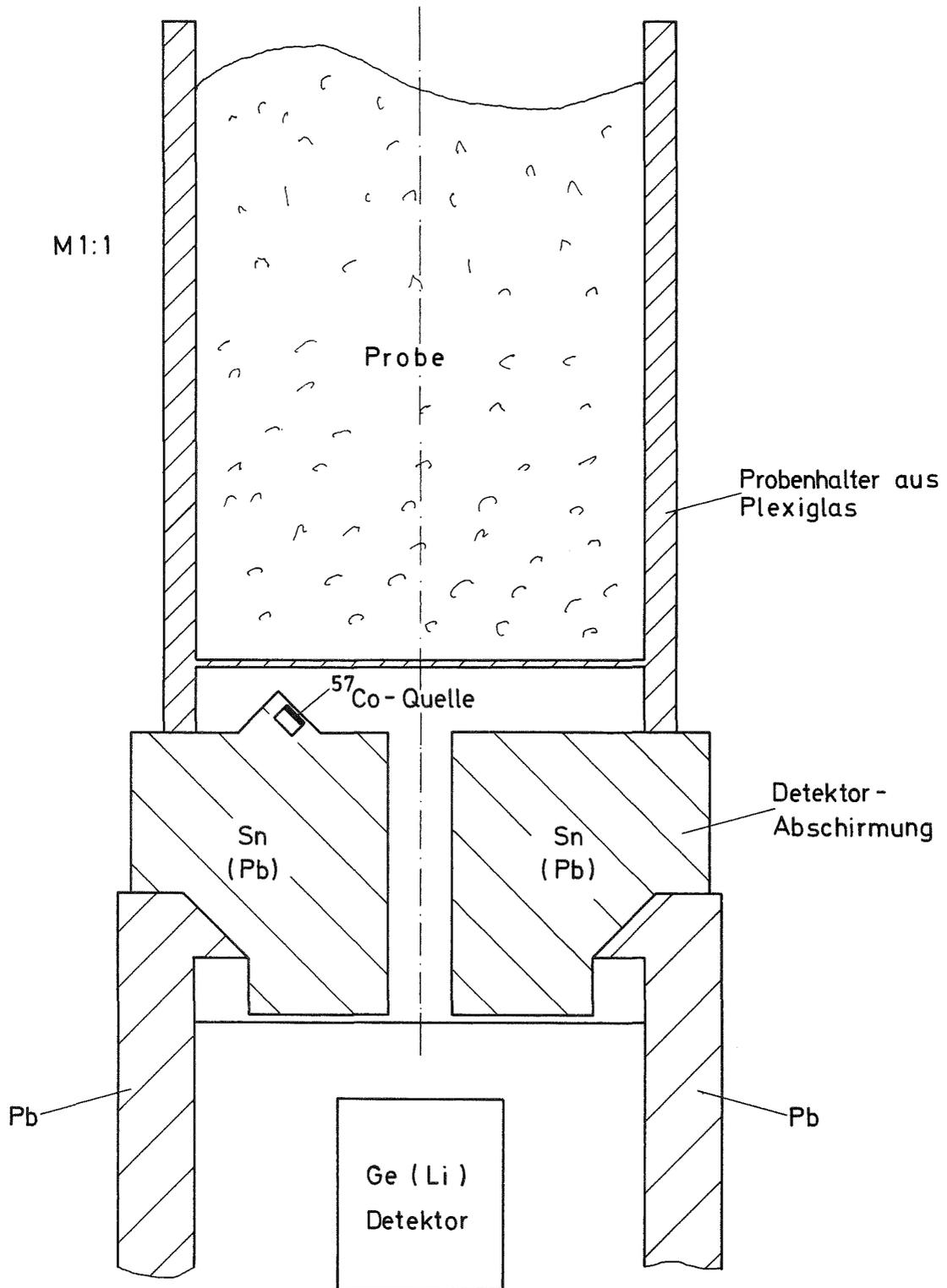
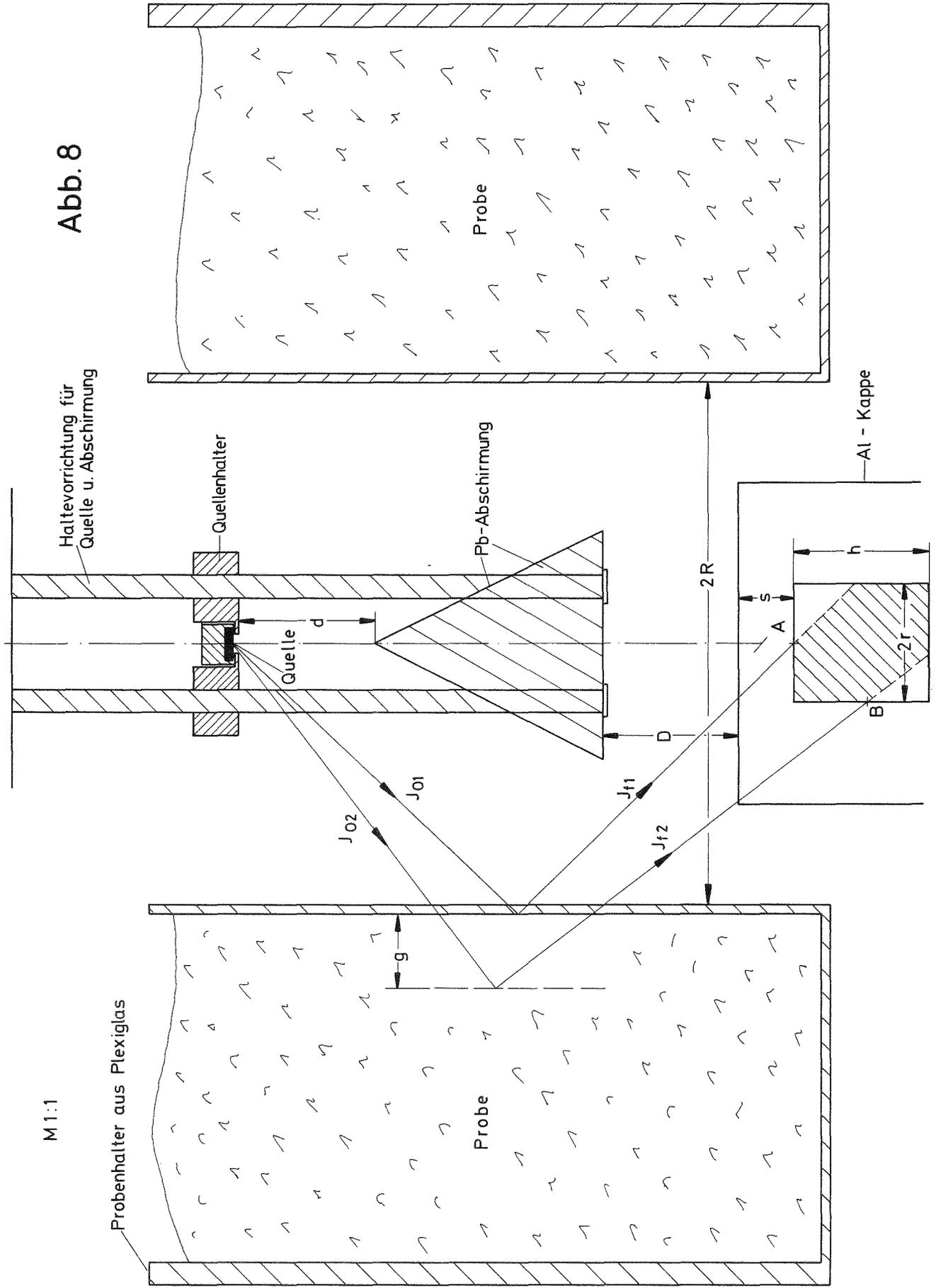


Abb. 8



M1:1

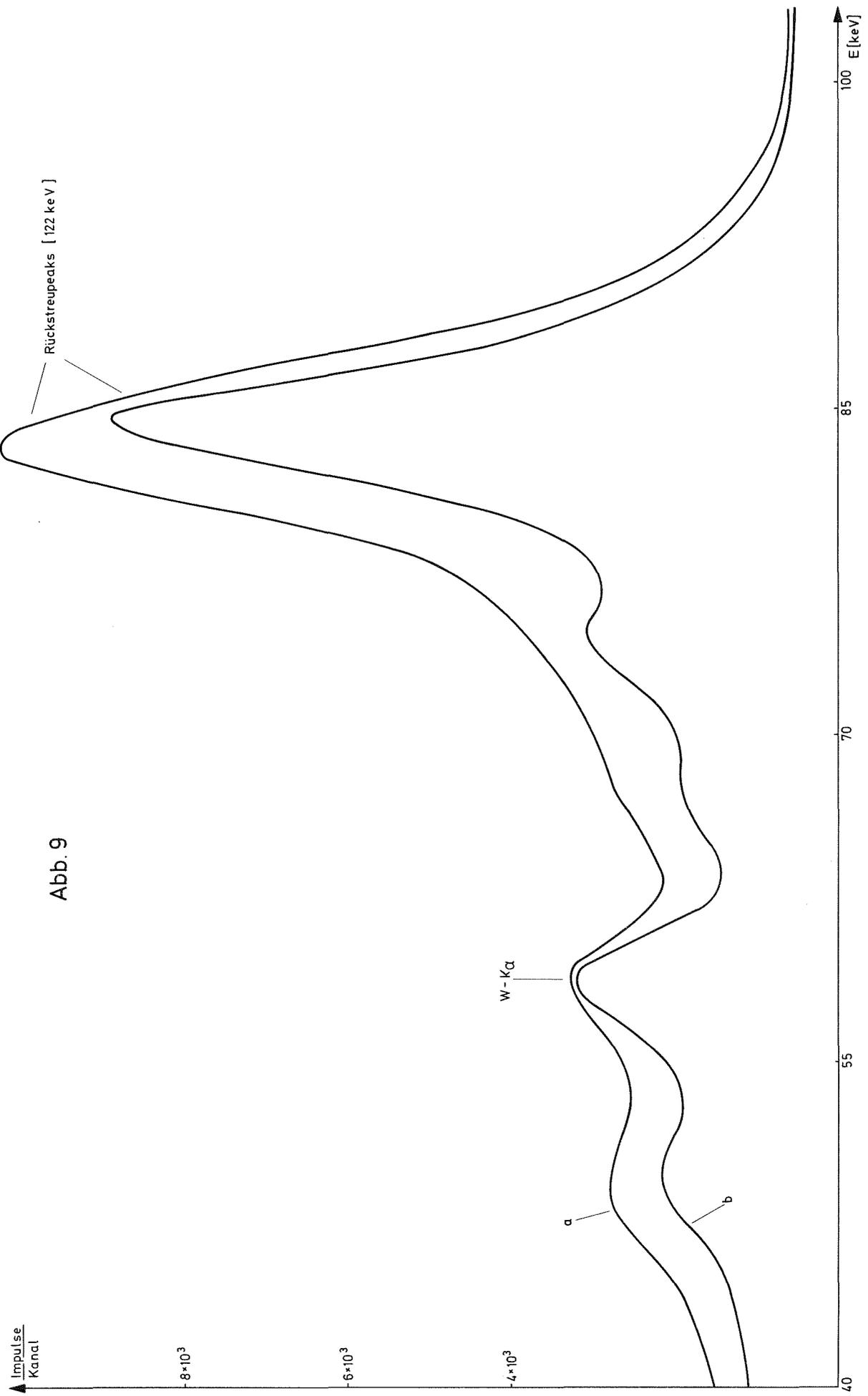
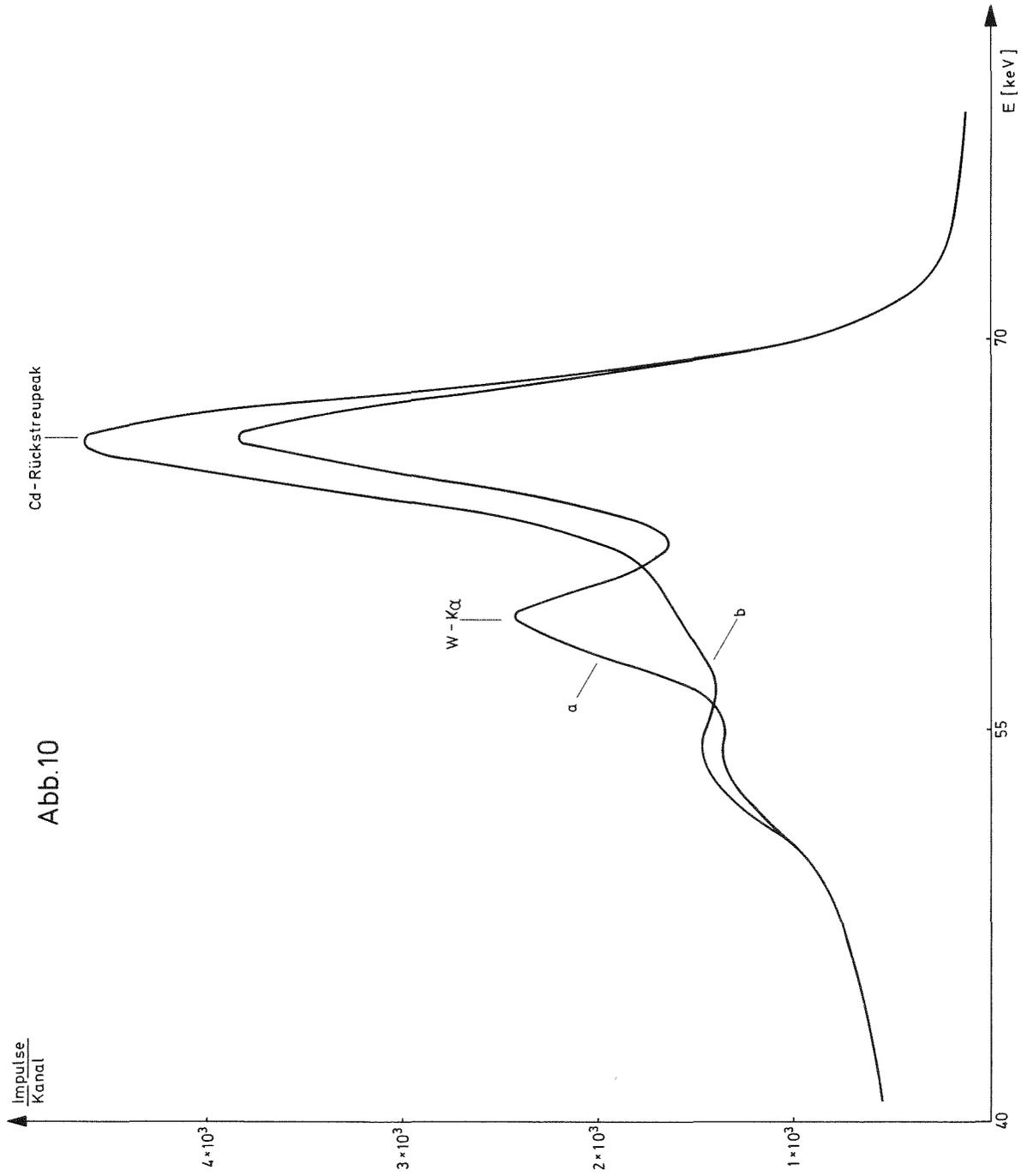


Abb. 9



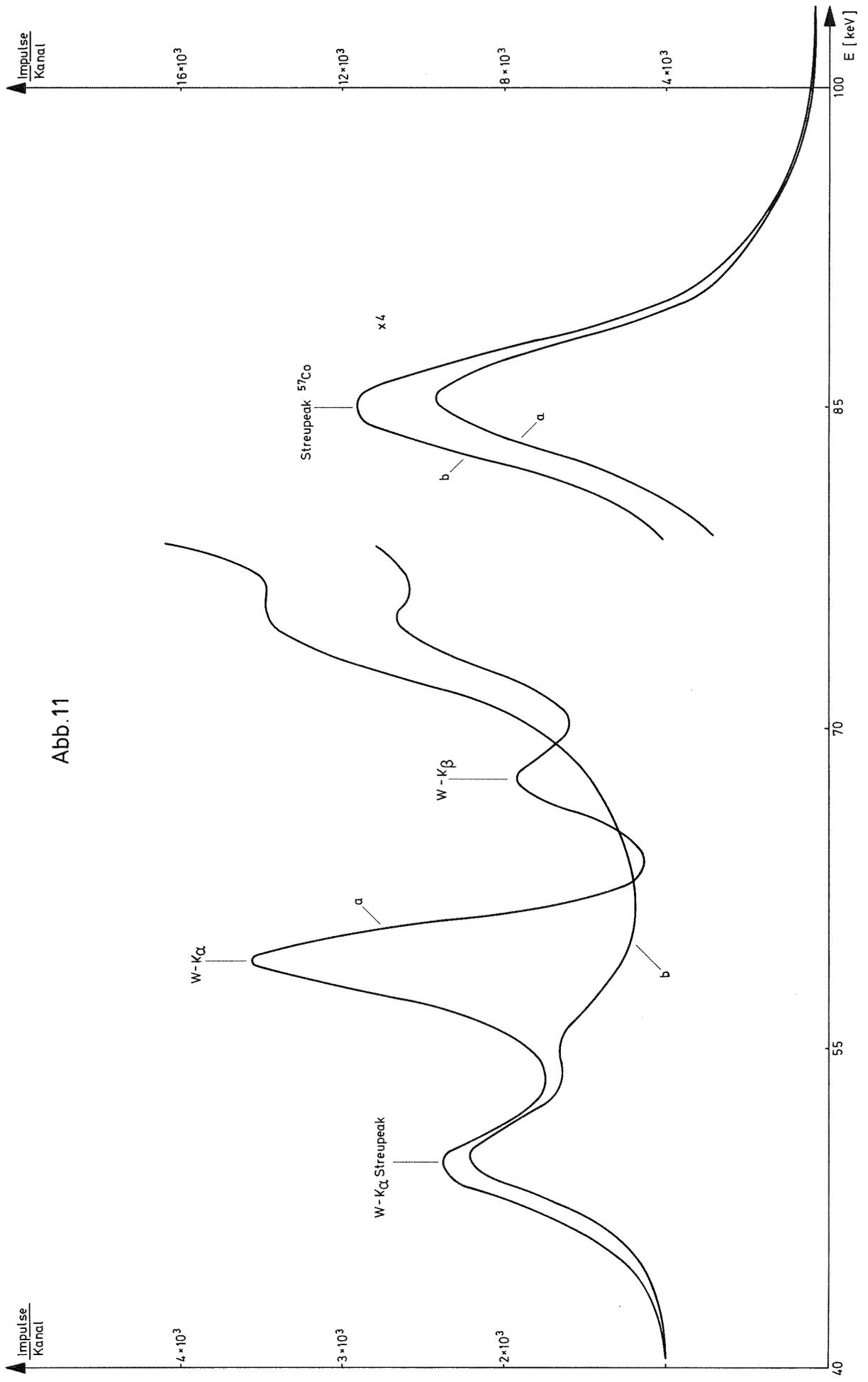


Abb.11

Abb.12

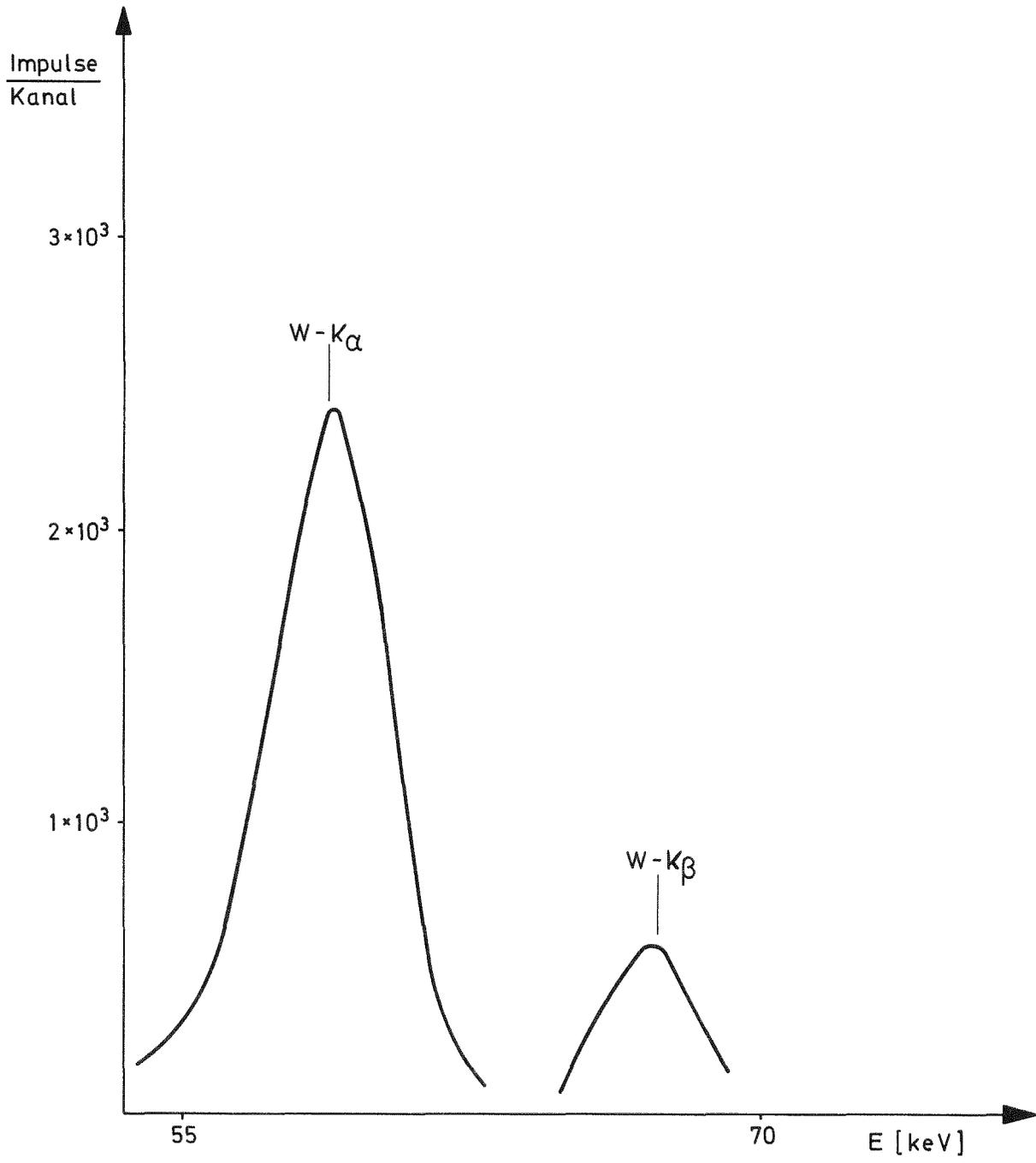


Abb.13

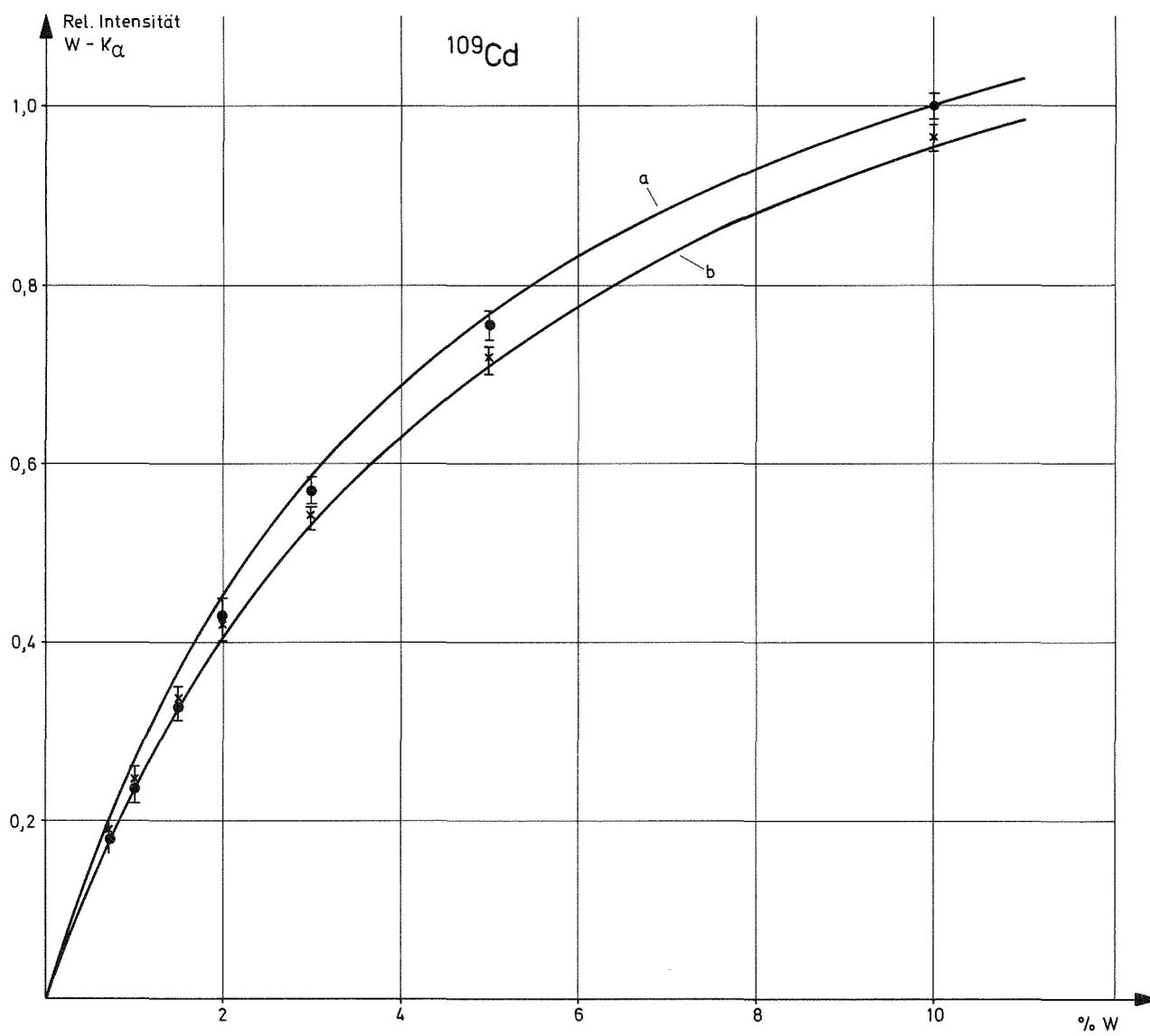


Abb.14

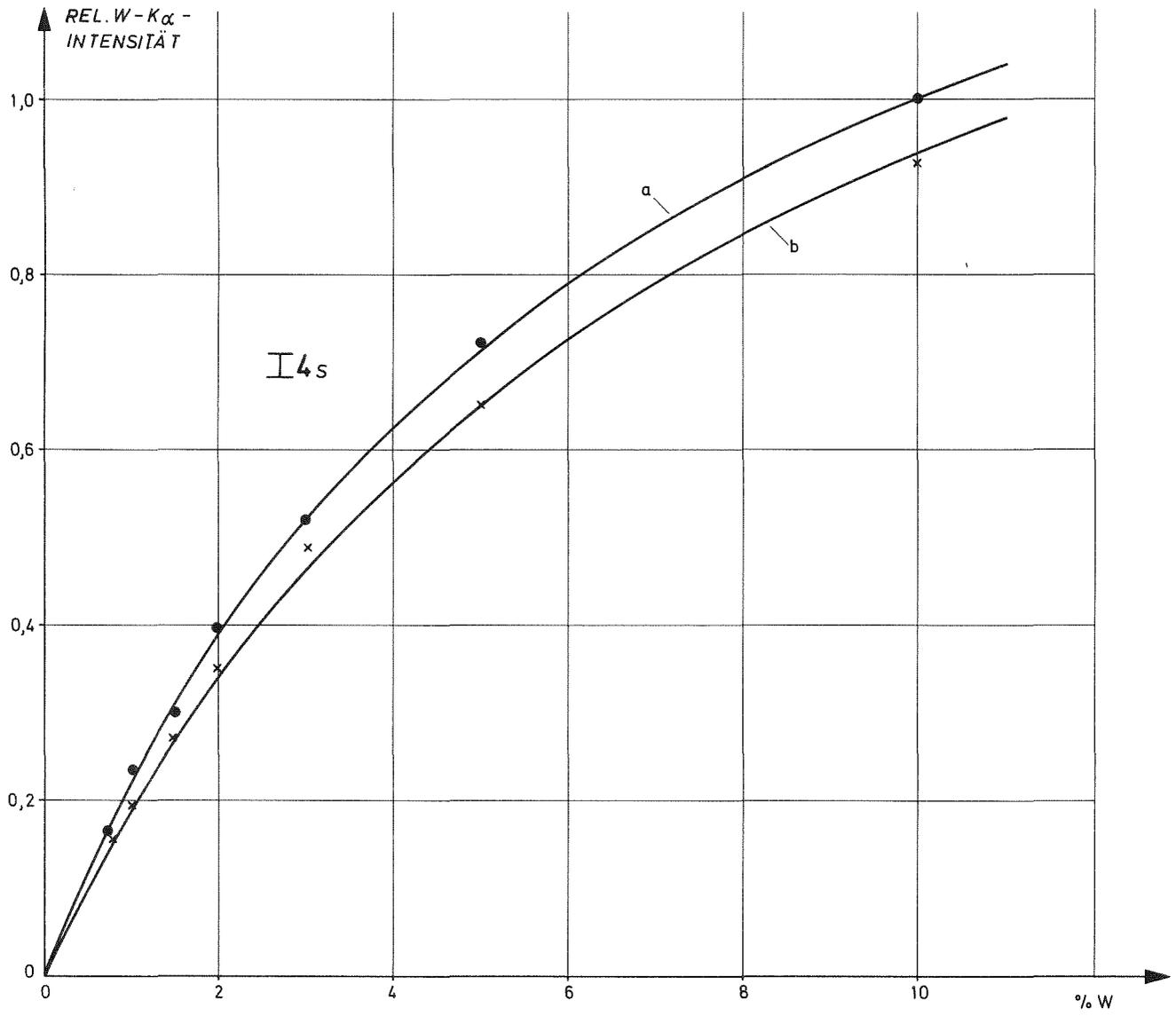


Abb. 15

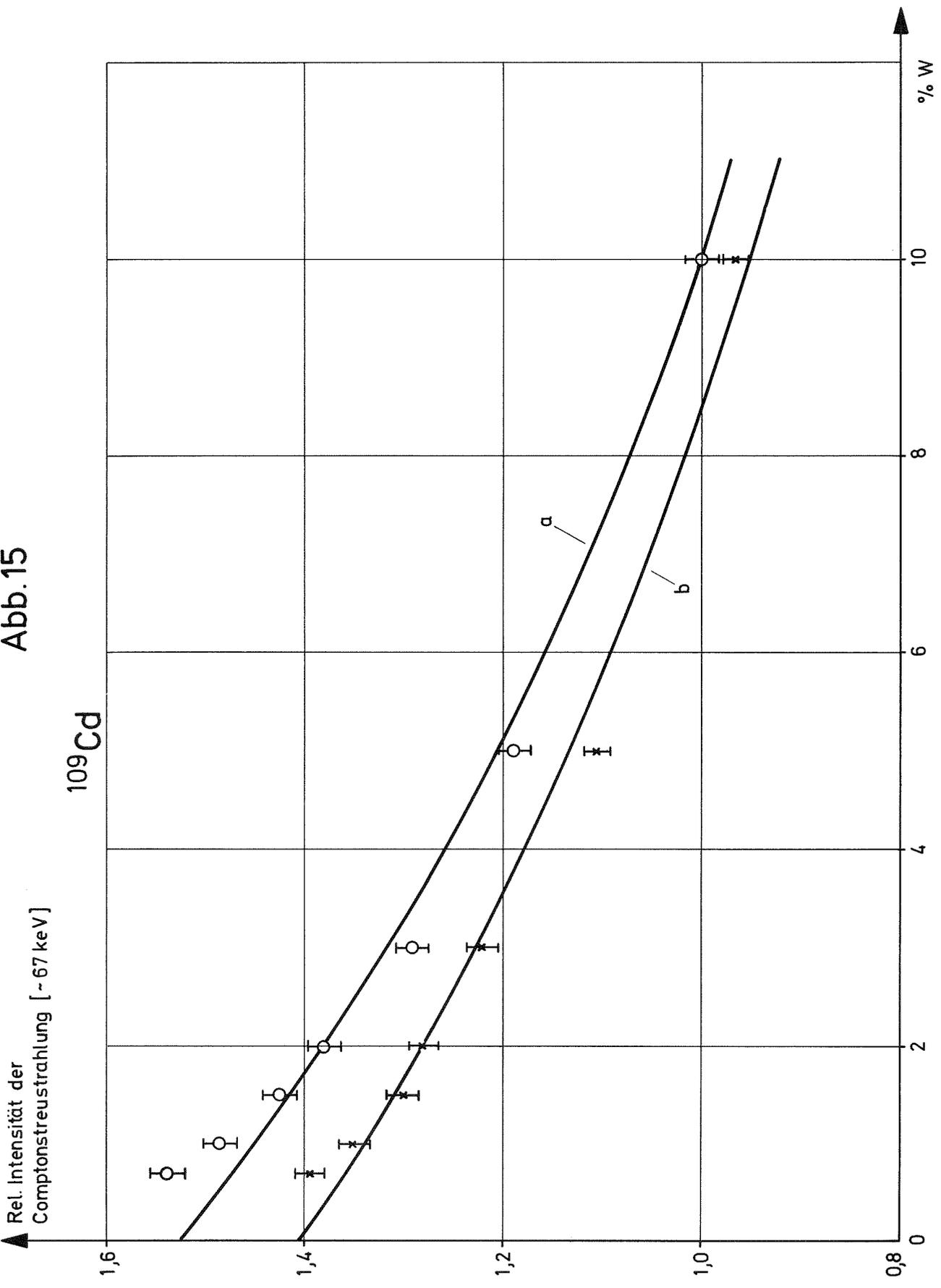


Abb.16

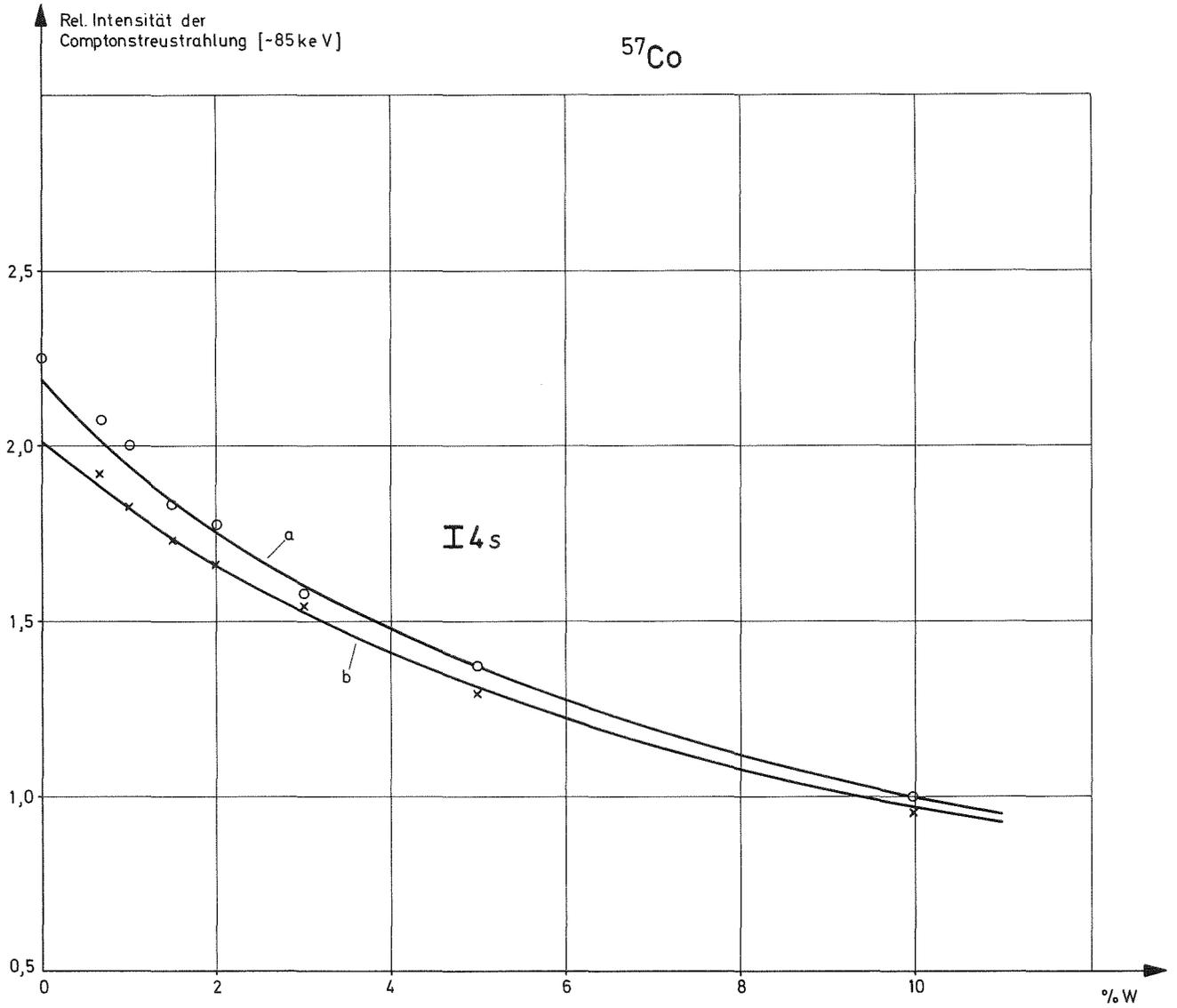
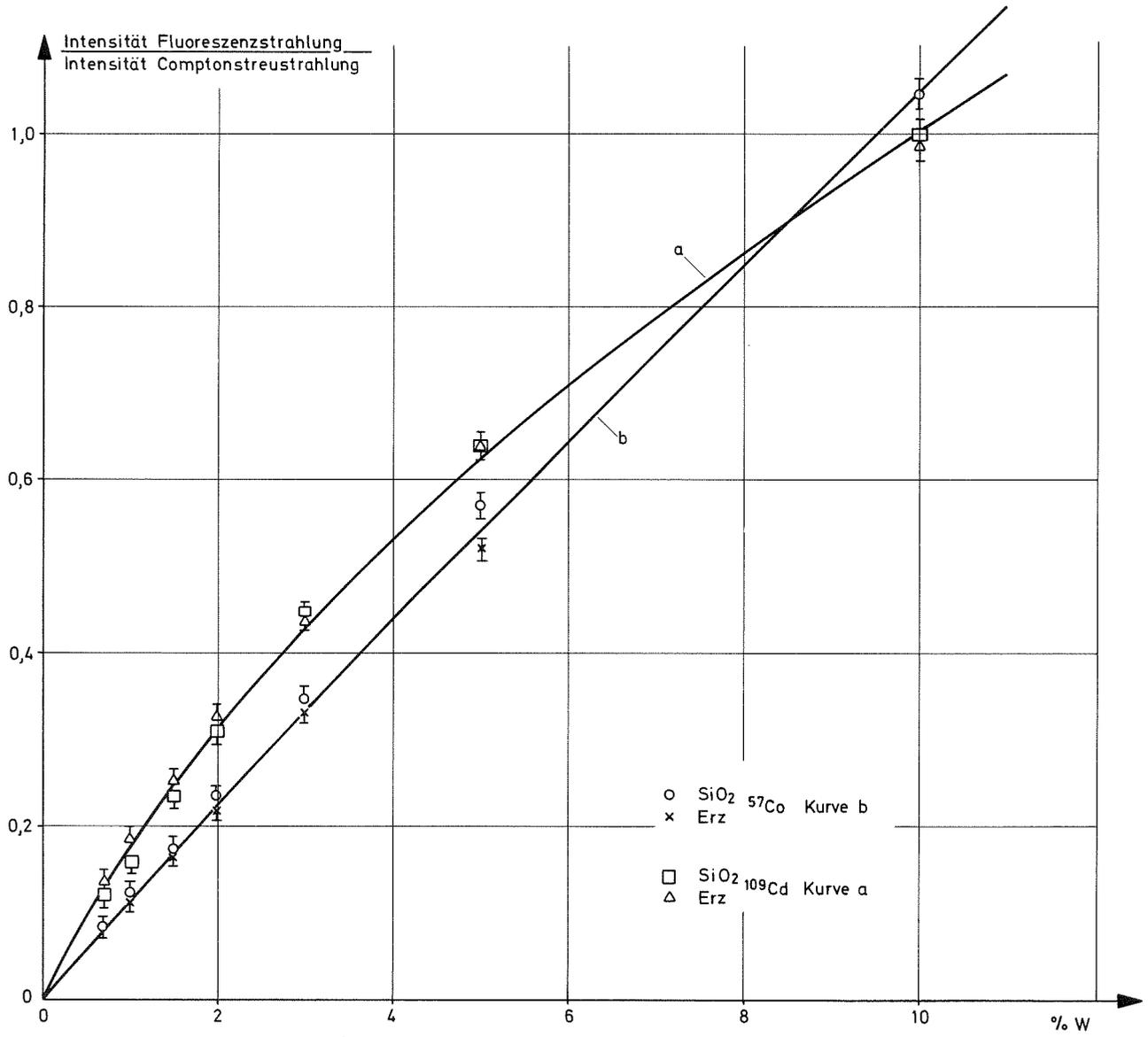


Abb.17



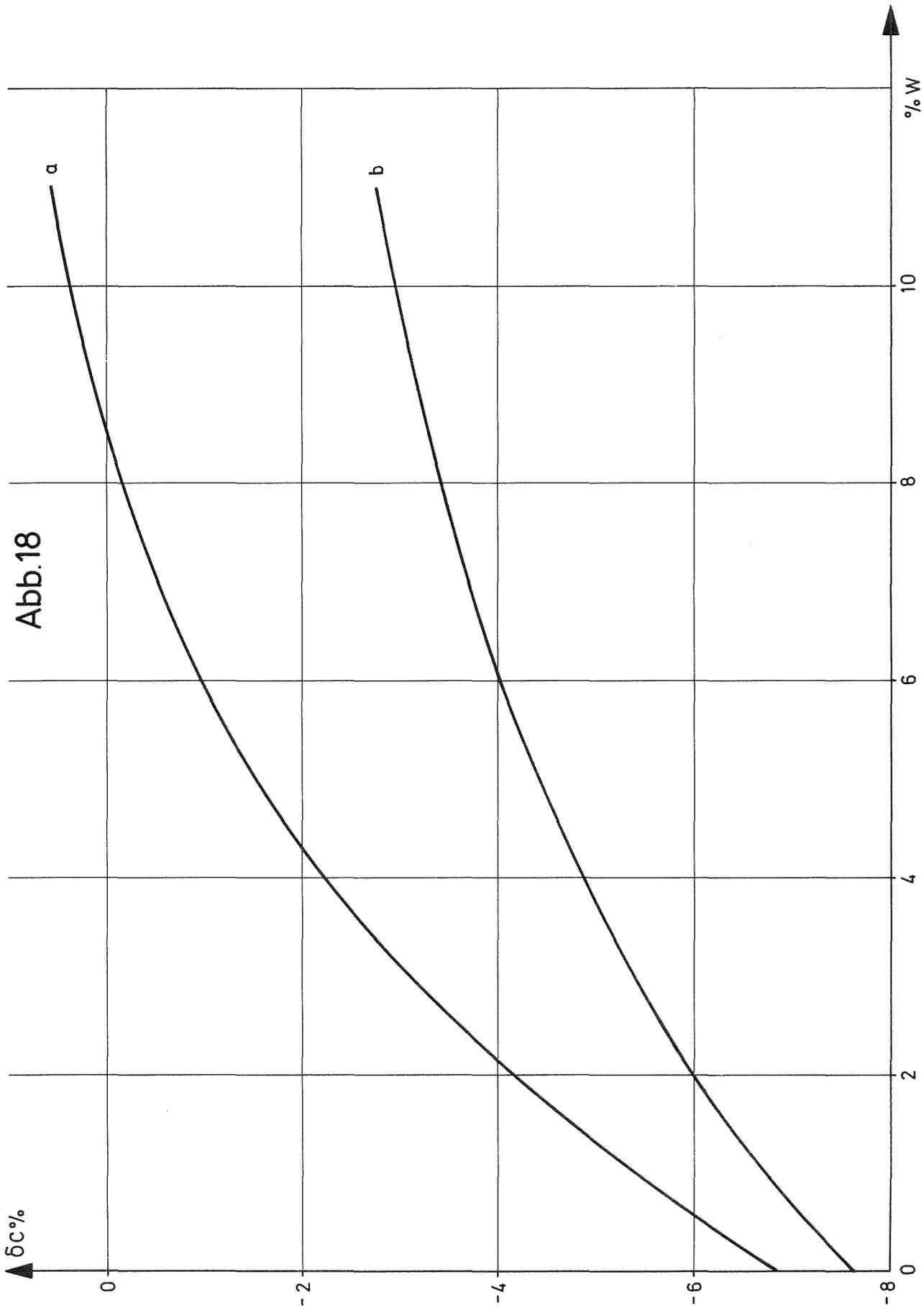


Abb. 19

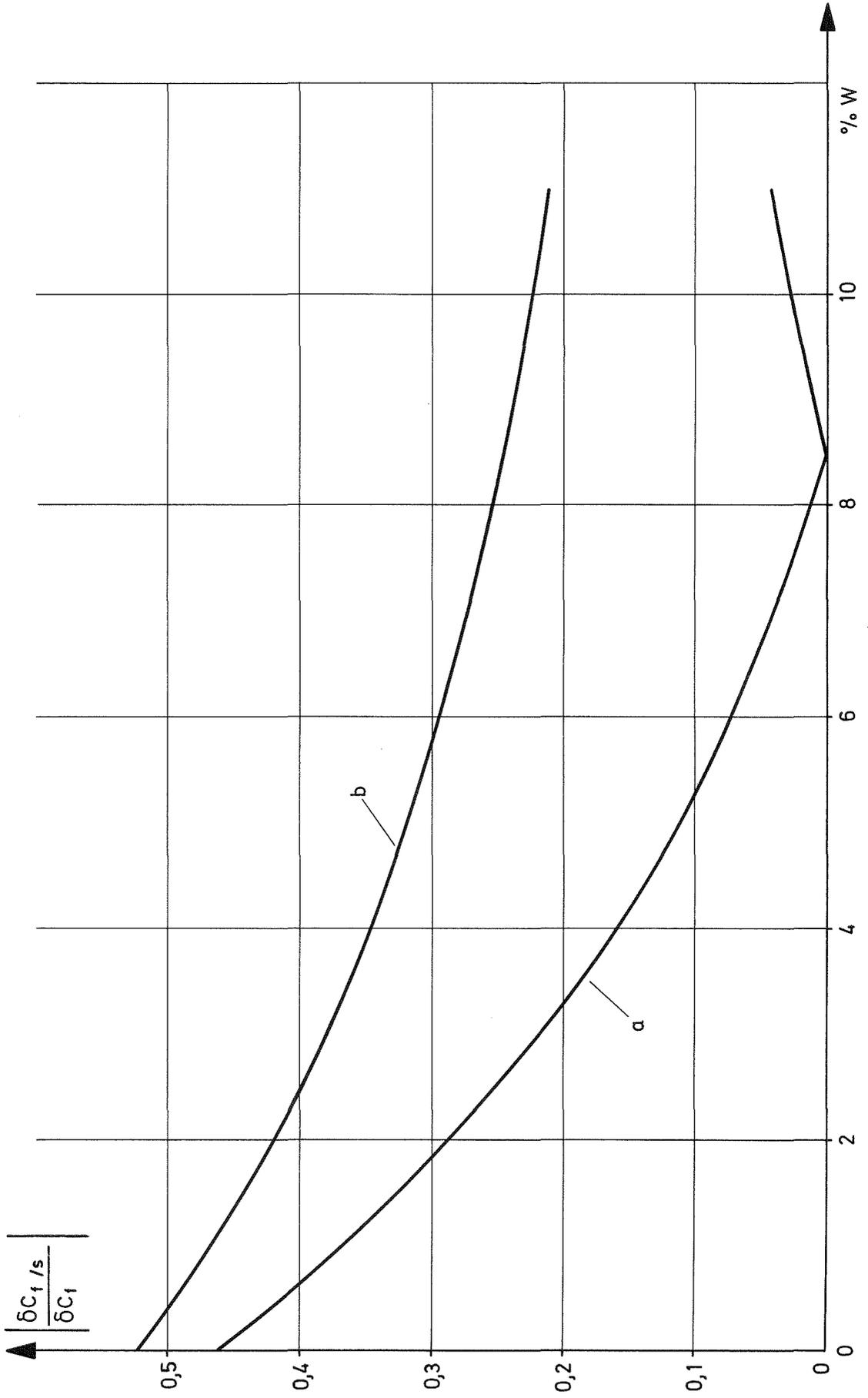


Abb. 20

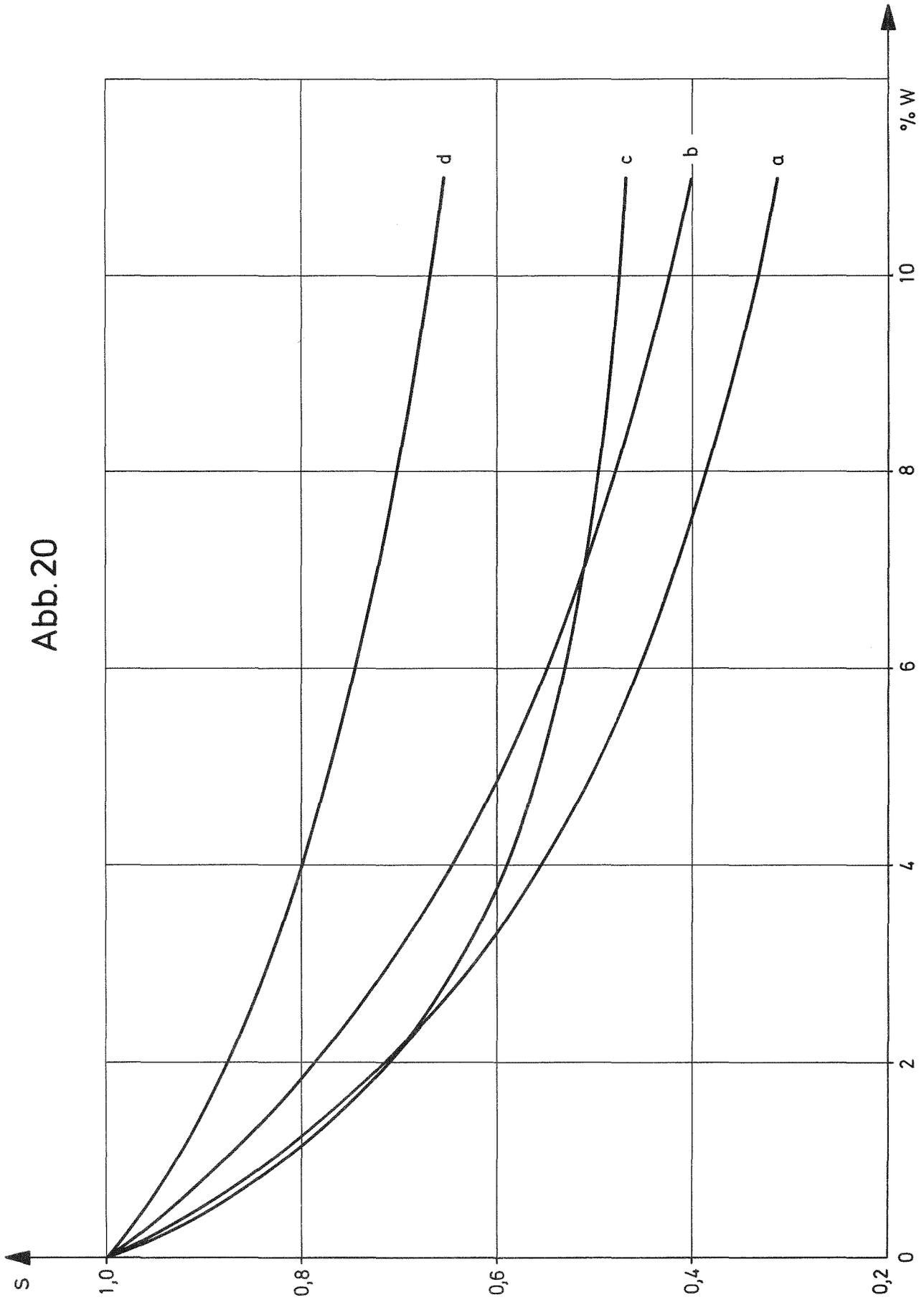
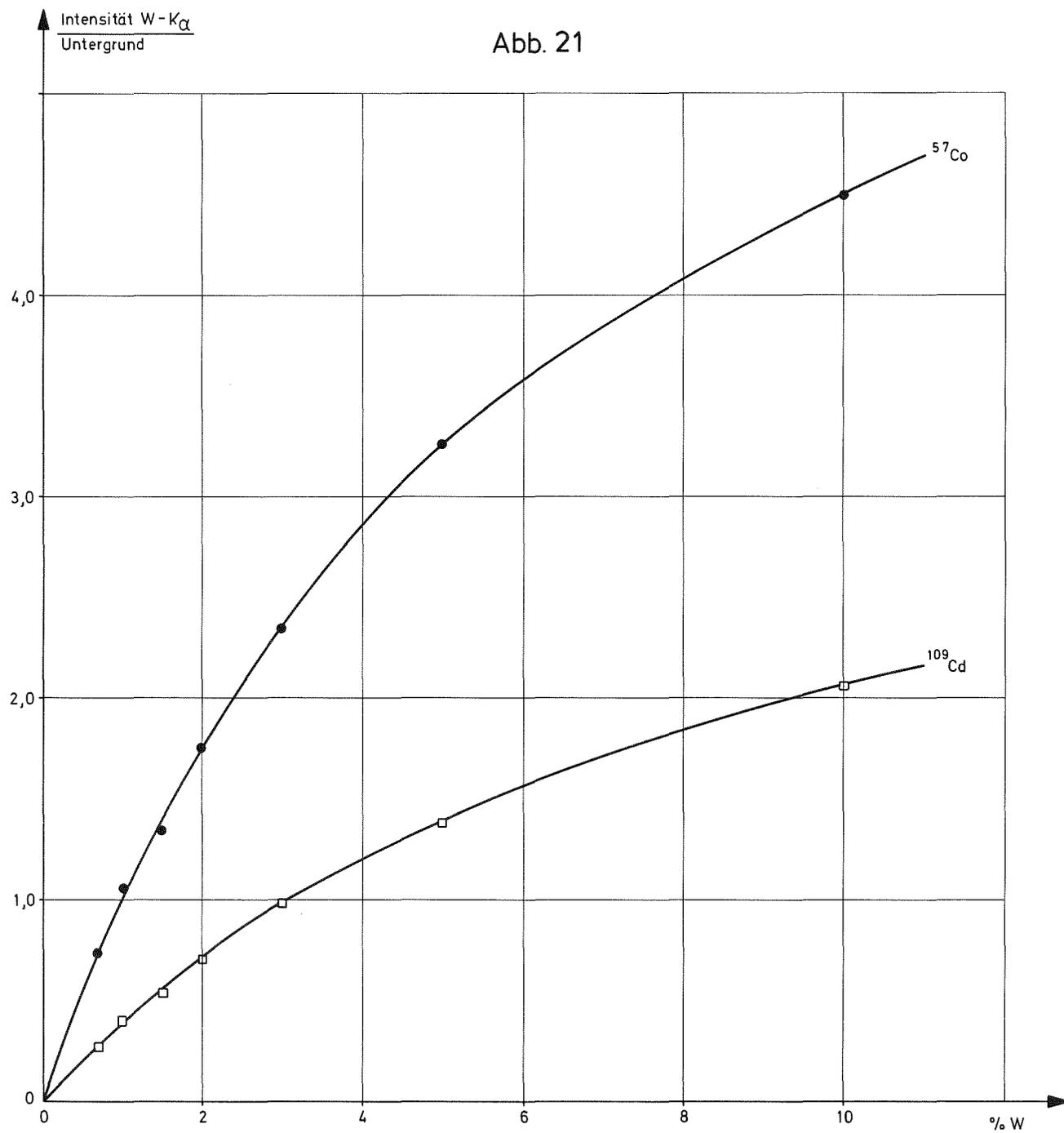


Abb. 21



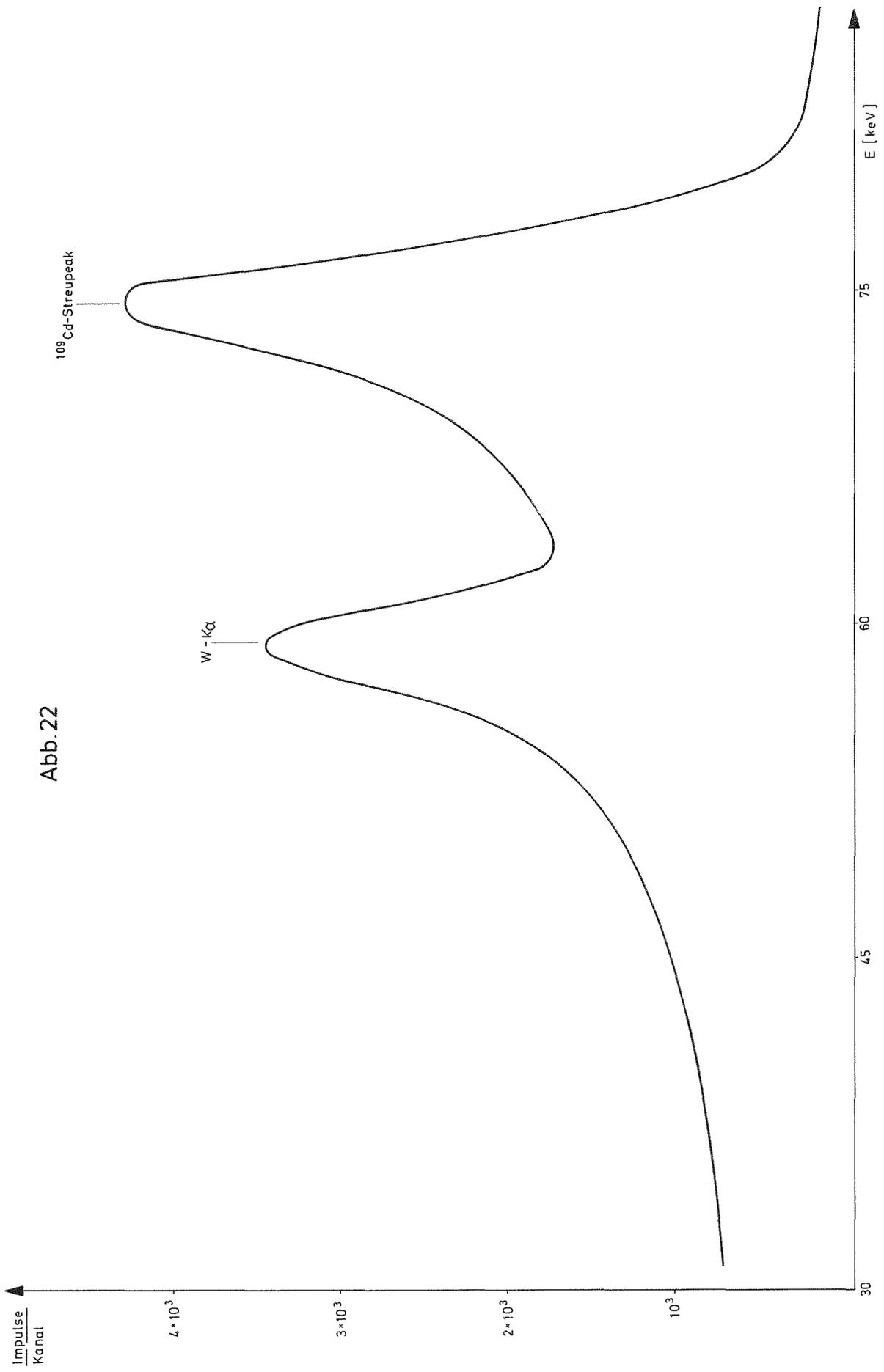


Abb. 22

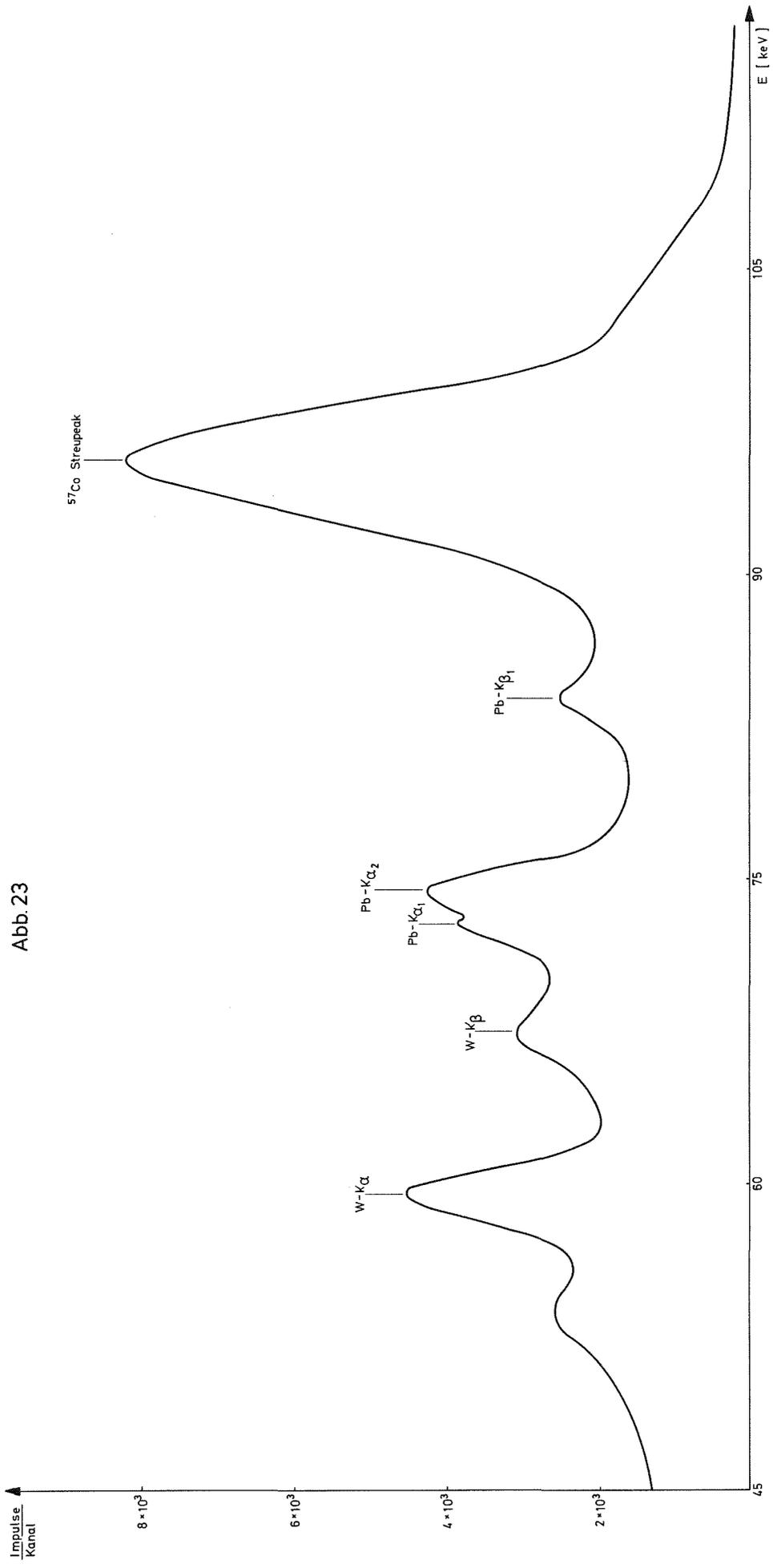


Abb. 23

Abb. 24

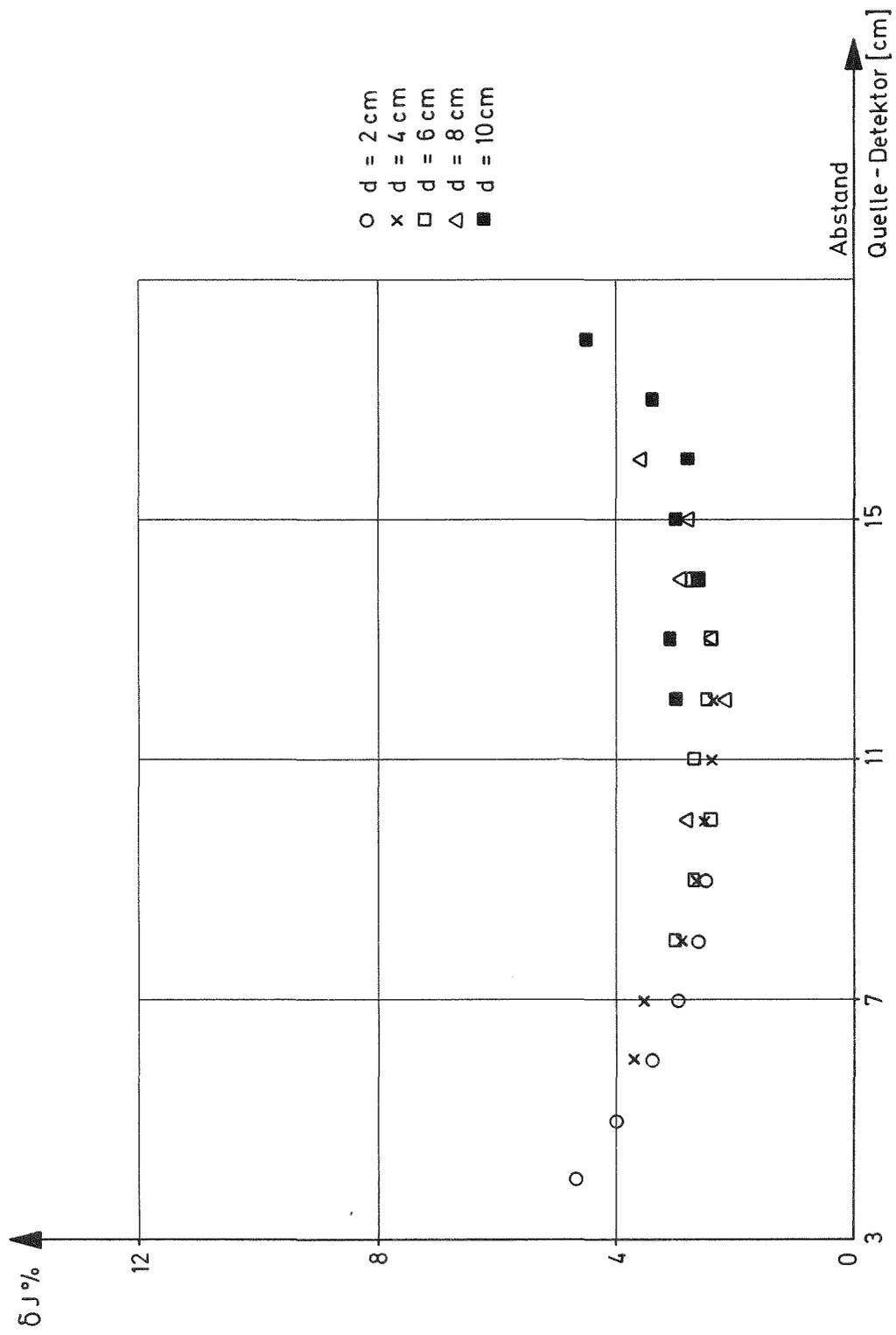


Abb. 25

