

KfK 2739  
Dezember 1978

# **Bestimmung von Ruthengehalten in pulverförmigen Rückständen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse**

E. Gantner, J. Reinhardt  
Institut für Radiochemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

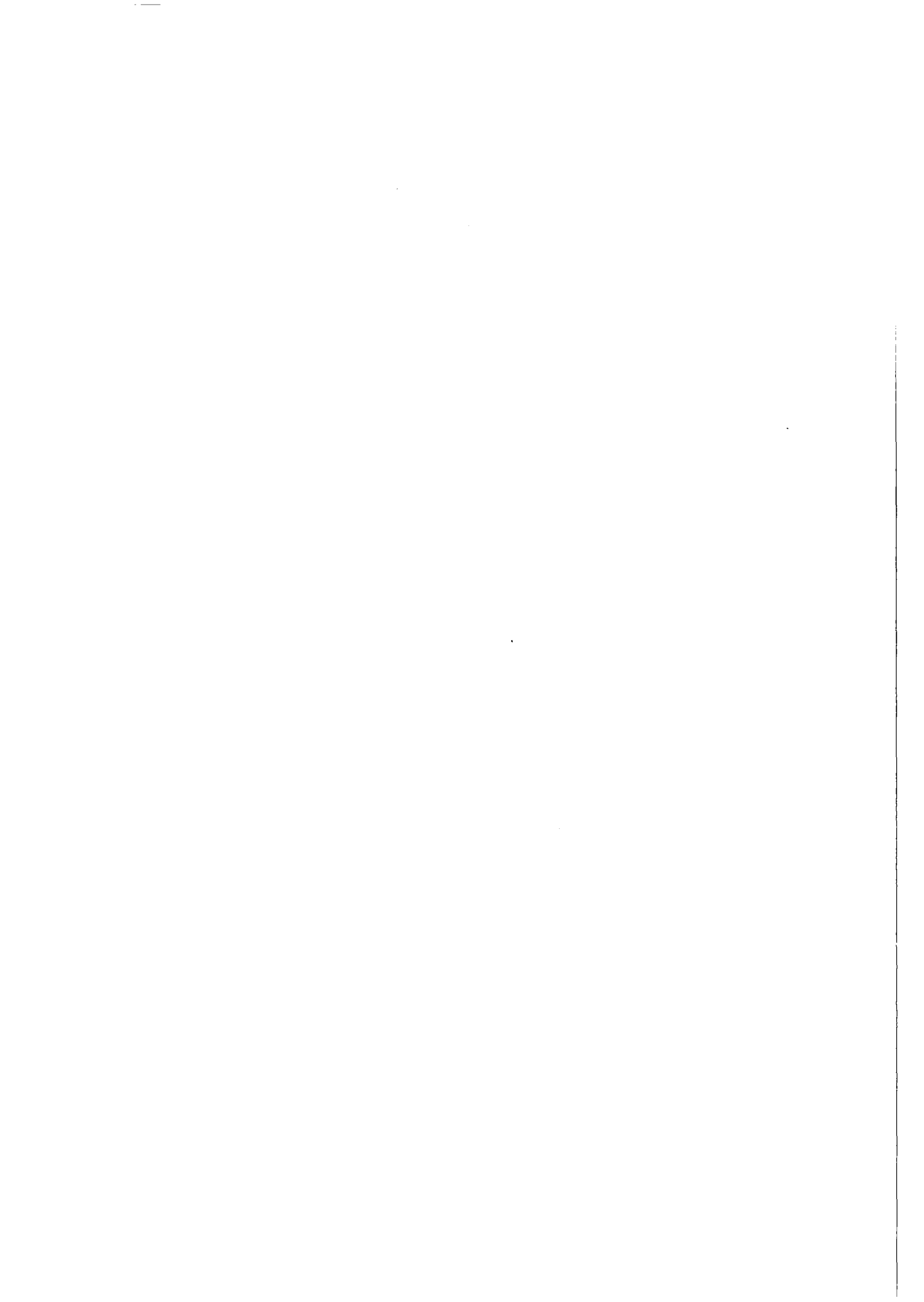
KfK 2739

Bestimmung von Ruthengehalten in pulverförmigen Rückständen  
mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

E. Gantner

J. Reinhardt

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe



"Bestimmung von Ruthengehalten in pulverförmigen Rückständen  
mittels Röntgenfluoreszenzanalyse"

E. Gantner

J. Reinhardt

Zusammenfassung

Eine Methode zur Bestimmung von Ruthen in pulverförmigen Proben unter Verwendung eines energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers wird beschrieben. Störeinflüsse von Begleitelementen (hauptsächlich Molybdän, daneben Zirkon, Eisen, Blei und andere) werden entweder durch ausreichendes Verdünnen des Probenmaterials mit  $\text{SiO}_2$  (dicke Proben) oder durch Herstellen dünner Filterproben unterdrückt. Das Verfahren liefert Genauigkeiten um  $\pm 10\%$ , die im wesentlichen auf die Fehler bei der Entfaltung der sich überlagernden K-Röntgenspektren von Zirkon, Molybdän und Ruthen zurückzuführen sind. Innerhalb dieser Fehlergrenzen vergleichbare Ergebnisse werden auch bei der Ruthenbestimmung durch Aktivierungsanalyse in diesen Rückstandsproben erhalten.

# Evaluation of Ruthenium Contents in Powder Residues by X-Ray Fluorescence Analysis

---

E. Gantner  
J. Reinhardt

## Abstract

A method is described of evaluating ruthenium in powder samples, using an energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer. Disturbing influences by accompanying elements (mainly molybdenum, and zirconium, iron, lead and other elements in addition) are suppressed either by adequate dilution with  $\text{SiO}_2$  of the sample material (thick samples) or by preparing thin filter samples. The method yields accuracies around  $\pm 10\%$ , resulting essentially from the errors due to the development of the superimposing K-X-ray spectra of zirconium, molybdenum, and ruthenium. Within these limits of error comparable results are obtained also in ruthenium evaluation by activation analysis in these residual samples.

## 1. Einleitung

Im Zusammenhang mit Waste-Verfestigungsstudien der ABRA/KfK stellte sich die Aufgabe, in Lösungen und Rückständen aus Filterkomponenten der VERA-Anlage die Ruthen-Gehalte zum Zweck der Erstellung einer Ruthen-Bilanz zu bestimmen. Da sich die Rückstandsproben chemisch nicht oder nur unvollständig aufschließen ließen, kam für ihre Analyse nur ein zerstörungsfreies Verfahren wie die Neutronenaktivierungsanalyse oder die Röntgenfluoreszenzanalyse infrage. In dieser Arbeit wird die Anwendbarkeit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse - unter Verwendung pulverförmiger Proben - auf das vorliegende Analysenproblem untersucht.

## 2. Beschreibung des Röntgenfluoreszenzspektrometers

Für die Untersuchungen stand ein energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer der Fa. Siemens zur Verfügung, das aus folgenden wesentlichen Komponenten besteht:

- 60KV-Röntgenerators (Siemens) mit Röntgenröhre (Rh-Antikathode) und 10-Probenwechsellvorrichtung. Die Probenanregung erfolgt über ein Sekundärtarget - wahlweise C, Al, Ti, Zn, Mo oder Sn- und erlaubt dadurch eine Steigerung der Selektivität und Empfindlichkeit des Spektrometers.
- Si(Li)-Detektor (Auflösung: 160 eV für 5,8 keV) mit Kryostat und Dewar sowie der benötigten Analogelektronik.
- 100 MHz-Analog-Digital-Konverter (Tracor) zur Digitalisierung der Detektorsignale und Kleinrechner PDP11/05 mit 16K-Memory, davon 1 K für die Akkumulation der Röntgenspektren.
- Tracor-Terminal System NS-880 als Steuereinheit der Anlage mit Magnetbandkassette als Hintergrundspeicher für Programme und Meßdaten sowie mit Sichtgerät und Ein-Ausgabe-Schreibmaschine.
- Softwaresystem, das neben dem Betriebssystem Programme zur vollständigen qualitativen und quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse enthält, wie z.B. die Linien-/Elementidentifizierung, die Peakintegration, die Entfaltung komplexer Röntgenspektren sowie die Korrekturmöglichkeit für Matrix-Effekte.

### 3. Experimentelles

#### 3.1. Anregungs- und Meßbedingungen

Ruthen wird am zweckmäßigsten über sein K-Röntgenspektrum nachgewiesen, dessen intensivste Linien nachstehend aufgeführt sind:

$K_{\alpha 1}$ :	19,278 keV	$K_{\beta 1}$ :	21,655 keV
$K_{\alpha 2}$ :	19,149 keV	$K_{\beta 2}$ :	22,072 keV.

Die K-Absorptionskante des Ruthens liegt bei 22,118 keV, so daß zur Anregung dieses Elements mit der zur Verfügung stehenden Apparatur entweder die Streukontinua am C- oder Al-Target (bei einer Röhrenspannung von mindestens 25 kV) oder das K-Röntgenspektrum des Sn-Targets ( $K\alpha$ : ca. 25,2 keV;  $K\beta$ : ca. 29 keV; K-Absorptionskante bei 29,2 keV) verwendet werden können. Einen Vergleich der Effektivität der verschiedenen Anregungsbedingungen zeigt die folgende Tabelle, in der die Intensität der Ru $K\alpha$ -Linie sowie das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis für C, Al und Sn als Targetmaterialien zusammengestellt sind:

Röhrenspannung	Röhrenstrom	Target	Ru- $K\alpha$ (Imp./100 sec)	Peak/Untergrund
30 kV	6 mA	C	153 690	2,0
30 kV	6 mA	Al	34 740	3,0
30 kV	6 mA	Sn	72 100	10,2
35 kV	6 mA	Sn	149 900	12,5

Danach ist der Ruthen-Nachweis unter Verwendung des Sn-Targets wegen des günstigen Peak-zu-Untergrundverhältnisses am empfindlichsten. Für die zu analysierenden Proben erwies sich dabei eine Röhrenspannung von 30 kV bei 6 mA Stromstärke sowie Meßzeiten von 5 oder 10 min als ausreichend.

#### 3.2. Probenherstellung

Da sich die Ru-haltigen Rückstände nicht quantitativ aufschließen ließen, wurde die Analyse mit pulverförmigen Proben vorgenommen. Dabei wurde sowohl die Messung in dünner als auch in "unendlich dicker" Schicht untersucht.



a) Messung in unendlich dicker Schicht:

Eine unmittelbare Messung der Rückstandsproben war einerseits wegen der z.T. beträchtlichen Ruthen-Gehalte (nichlinearer Bereich der Eichkurve), andererseits wegen starker Matrixeinflüsse vor allem durch Molybdän und Zirkon nicht zweckmäßig. Die Rückstände wurden deshalb für die Messung mit fein gemahlenem  $\text{SiO}_2$  (Korngröße  $\leq 50 \mu\text{m}$ ) verdünnt, wobei zur Erzielung einer möglichst homogenen Meßprobe beide Materialien im Achatmörser innig miteinander verrieben wurden. Die Verdünnungsfaktoren (Verhältnis  $\text{SiO}_2$ : Probe) lagen - abhängig vom Gehalt an Ruthen und an störenden Begleitelementen - zwischen 10 und 250.

Jeweils 1 g der so hergestellten Proben wurde in zylindrische Kunststoffhülsen mit 12 mm Innendurchmesser und 15  $\mu\text{m}$  starker Mylarfolie als Bodenfläche eingefüllt und leicht eingerüttelt, wobei sich eine Füllhöhe zwischen 5 und 6 mm ergab. Die zur Erzielung einer "unendlich dicken" Schicht erforderliche Mindestfüllhöhe betrug unter den gewählten Anregungsbedingungen etwa 3 mm. Zur Messung wurden diese Proben - mittels Teflonblende zentriert - in die Original-Probenhalterungen des Siemens-Probenwechslers eingesetzt.

Die für die Erstellung von Eichkurven bzw. für die Untersuchung von Matrixeffekten benötigten Standards wurden ebenfalls durch Vermischen von  $\text{SiO}_2$ -Pulver mit Aliquoten geeigneter Verbindungen der untersuchten Elemente hergestellt. Im Falle des Ruthens wurde Ruthen-IV-Oxidhydrat (59,9 Gewichts-% Ru) zur Herstellung einer Standardreihe mit Ru-Gehalten zwischen 0,05 und 1,5 Gewichtsprozent verwendet. Die gemessenen Ru-Eichdaten sind in Abbildung 1 sowie in Tabelle 1 dargestellt. Die Eichdaten für Molybdän ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Blei ( $\text{PbO}_2$ ) und Eisen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sind in Tabelle 2 wiedergegeben, sie dienten zur Abschätzung der Gehalte dieser Elemente in den Rückstandsproben.

b) Messung in dünner Schicht:

Die Herstellung "dünner" Meßpräparate erfolgte durch Filtration von Suspensionen der zu analysierenden Proben über Membranfilter. Jeweils 100 mg des fein zerriebenen Probenmaterials wurden in 50 ml Wasser aufschlämmt, unter Rühren 3 ml der Suspension entnommen und über eine Hahn'sche Nutsche (20 mm Innendurchmesser) auf Membranfilter (Flächengewicht  $5 \text{ mg/cm}^2$ ) abgesaugt. Diese Filterpräparate hatten eine Flächenbelegung von etwa  $2 \text{ mg/cm}^2$ , entsprechend der abfiltrierten Substanzmenge von jeweils 6 mg, die sich mit dieser Technik inner-

halb  $\pm 2$  % reproduzieren ließ. Zur Filtration wurden die angefeuchteten Membranfilter in zwei Spannringe aus Polyäthylen ("Spectrocup"-Becher) eingespannt und mit dem Nutschen Oberteil auf die Fritte der Hahn'schen Nutsche aufgesetzt, wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt ist. Nach der Filtration wurden die Filter mit Spannvorrichtung getrocknet und zur Messung - mittels Kunststoffmasken zentriert - in die Original-Probenhalter eingesetzt. Die für die Untersuchungen benötigten Standards wurden auf die gleiche Weise hergestellt. Die Eichdaten für Ruthen (Eichreihe mit 0,075 bis 4,8 mg Ru) sind in Abbildung 3 und in Tabelle 3 dargestellt.

### 3.3. Peakanalyse und Spektrenentfaltung

Die zu analysierenden Rückstandsproben enthielten neben Ruthen u.a. die Elemente Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Pb, Zr, Mo, Cs sowie Seltene Erden, wie das in Abbildung 4 dargestellte Röntgenspektrum zeigt. Eine weitere Probencharge ergab sich durch Filtration von ebenfalls zu analysierenden Ru-haltigen Lösungen, aus denen sich während ihrer Standzeit (einige Wochen) unlösliche Rückstände abgeschieden hatten. Diese Proben enthielten neben sehr viel Ruthen im wesentlichen nur Zirkon und Molybdän, wie aus dem in Abbildung 5 dargestellten Röntgenspektrum zu erkennen ist.

In allen Probentypen traten somit neben Ruthen auch die Elemente Zirkon und Molybdän auf, deren Röntgenspektren sich dem Spektrum des Ruthens stark überlagern (Abb. 6), so daß die Ru-Bestimmung durch einfache Integration über den Ru  $K\alpha$ - oder  $K\beta$ -Peak nicht möglich ist. Zur Bestimmung des Ruthen-Anteils in solchen komplexen Impulshöhenverteilungen wurde deshalb eine zur Standardsoftware des Geräts gehörige Least-Squares-Fitting-Technik ("ML-Fit-Programm") angewandt, mit der die Entfaltung von bis zu 6 überlagerten Röntgenspektren möglich ist, wenn Reinstandards der betreffenden Elemente zur Verfügung stehen. Als Auswertergebnis liefert das Programm die Anteile der im Gemisch enthaltenen Elemente - bezogen auf ihre Standardspektren -, die Standardabweichungen und eine Beurteilung der Güte des Fits (Chi-Quadrat-Test). Die auf diese Weise erhaltenen relativen Anteile der einzelnen Elemente im Gemisch lassen sich dann durch Multiplikation mit der im jeweiligen Standardspektrum gefundenen Linienintensität in die gesuchten Peakintensitäten umrechnen, die zur Bestimmung der Elementkonzentrationen anhand von Eichkurven benötigt werden.

Die erfolgreiche Analyse komplexer Röntgenspektren mit dem "ML"-Programm setzt voraus, daß der Untergrund im zu analysierenden Bereich keine zusätzlichen Peaks aufweist. Im vorliegenden Fall enthielt jedoch das Untergrundspektrum den schwach intensiven  $K\alpha$ -Peak des Rhodiums (Rhodium ist das Antikathodenmaterial der Röntgenröhre), der sich dem Ru  $K\beta$ -Peak überlagert. Außerdem lag eine geringe, nicht beseitigbare Ruthen-Kontamination im Gerät vor, wie im Untergrundspektrum (Abb. 7) zu erkennen ist. Auswertefehler durch diese störenden Peaks sind somit vor allem dann zu erwarten, wenn die Intensität der Ru K-Linien gering ist, wie dies bei den mit  $\text{SiO}_2$  zur Verringerung von Inter-elementeffekten verdünnten Proben der Fall ist (vgl. Abschnitt 3.2.).

Um die zu erwartenden Auswertefehler abschätzen zu können, wurden durch aufeinanderfolgende Messung von Standardproben für Ru, Mo und Zr künstliche Gemischspektren erzeugt, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit den Spektren der Analysenproben vergleichbar waren. Insgesamt wurden jeweils 4 Spektrengemische mit 3 verschiedenen Zusammensetzungen synthetisiert. Diese Spektren wurden sowohl direkt als auch nach Subtraktion des Untergrunds mit dem "ML"-Programm ausgewertet. Eine zunächst ebenfalls durchgeführte Untergrundkorrektur an den 3 als Bezugsspektren verwendeten Standardspektren hatte - vermutlich wegen der hohen Linienintensitäten in diesen Spektren - keinen erkennbaren Einfluß auf das Ergebnis der Spektrenentfaltung, so daß darauf verzichtet werden konnte. Die Ergebnisse dieser Testreihe sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Danach wird in den Spektren ohne Untergrundkorrektur für Ruthen ein zu hoher Wert gefunden, wobei der Fehler - wie zu erwarten - mit abnehmendem Ruthen-Anteil im Spektrum zunimmt (bis über + 20 %). Die Least-Squares-Analyse der für den Untergrund korrigierten Spektren hingegen ergibt Werte, die sowohl bei Ruthen als auch für die Elemente Molybdän und Zirkon (in Tabelle 4 nicht mit aufgeführt) um weniger als  $\pm 10$  % von den Sollwerten abweichen, so daß unter diesen Voraussetzungen mit Fehlern bei der Spektrenanalyse von maximal  $\pm 10$  % gerechnet werden kann. Die deutliche Verschlechterung des Chi-Quadrat-Tests im Falle der korrigierten Spektren ist auf die zum Teil sehr stark streuenden Meßdaten nach Subtraktion des Untergrunds zurückzuführen.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieses Auswertetests wurde bei der Messung der realistischen Proben vor der Least-Squares-Analyse ebenfalls der Untergrund von den Probenspektren subtrahiert. Um zusätzliche Fehlerquellen wie Drifteffekte - für die im Programm nicht korrigiert werden kann -

möglichst klein zu halten, wurden während der Durchführung der Messungen nach jeweils etwa einer Stunde die für die Least-Squares-Fit-Analyse benötigten Standardspektren von neuem gemessen.

### 3.4. Interelementeffekte

#### a) Dicke Proben:

Störungen der Ruthenbestimmung durch Interelementeffekte sind vor allem durch das in allen Proben vertretene Molybdän, daneben auch durch Zirkon sowie durch die Elemente Eisen und Blei zu erwarten, die beide in einem Teil der Proben in merklichen Anteilen auftreten. Zur Ermittlung dieser Einflüsse wurden  $\text{SiO}_2$ -Eichproben mit konstantem Ruthengehalt (0,1 Gewichts-%) und Molybdängehalten zwischen 0,1 und 1,5 Gewichts-% hergestellt und unter den üblichen Anregungsbedingungen (30 kV/6 mA; Sn-Target) gemessen. Diese Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Molybdänkonzentration (Gewichts-%)	Ru-K $\alpha$ -Signal (relativ) bei 0,1 Gewichts-% Ru
0	100
0,098	97
0,498	91
0,996	83
1,50	75

Mo-Gehalte von 0,5 Gewichts-% bewirken somit bereits eine Schwächung der Ru-K $\alpha$ -Intensität um etwa 10 %. Ähnlich stark wie Ruthen sollte anwesendes Zirkon absorbieren, jedoch ist dessen Anteil in allen Proben deutlich geringer als ihr Molybdängehalt.

Den Einfluß von Eisen und Blei auf die Intensität der RuK $\alpha$ -Linie zeigt die nachstehende Tabelle (Seite 8).

Um eine Vorstellung über die zu erwartende Schwächung des RuK $\alpha$ -Signals bei Anwesenheit aller dieser Elemente zu erhalten, wurde durch Mischen eine Probe (ebenfalls mit  $\text{SiO}_2$ -Matrix) hergestellt, deren Zusammensetzung etwa den Verhältnissen in den realistischen Proben im ungünstigsten Fall (maximaler Anteil der störenden Fremdelemente) entsprach.

Fe-Konzentration (Gewichts-%)	RuK $\alpha$ -Signal (relativ)	Pb-Konzentration (Gewichts-%)	RuK $\alpha$ -Signal (relativ)
0	100	0	100
0,073	98	0,048	98
0,39	94	0,104	96
0,70	92	0,260	95
1,09	89	0,537	90

Unter der Annahme, daß ein Effekt in der Größenordnung von 10 % toleriert werden kann, wurde für dieses künstliche Gemisch folgende Zusammensetzung gewählt:

Ru: 0,1 Gewichts-%	Fe: 0,5 Gewichts-%
Zr: 0,1 "	Pb: 0,6 "
Mo: 0,5 "	

Die RuK $\alpha$ -Intensitätsbestimmung in drei Spektren dieser Probe mit dem ML-Fit-Programm ergab einen im Vergleich zum reinen Ru-Standard mit 0,1 Gewichts-% Ru etwa um 12 % niedriger liegenden Wert; d.h. beide Ergebnisse stimmen praktisch innerhalb der mit der Least-Squares-Fitting-Technik erreichbaren Genauigkeit überein. Bei den eigentlichen Messungen wurde deshalb auf eine Korrektur für Interelementeffekte verzichtet und statt dessen die Originalproben so stark mit SiO<sub>2</sub> verdünnt (vgl. Abschnitt 3.2.), daß der Fremdelementgehalt (insbesondere Molybdän) nicht über den Werten der untersuchten Mischprobe lag. Die Ruthengehalte dieser verdünnten Meßproben schwankten um etwa 0,1 Gewichts-%; geringere Ru-Gehalte lieferten wegen der Störung durch den Untergrund (Ru anwesend) zu ungenaue Ergebnisse.

#### b) Filterproben

Bei den dünnen Filterproben mit einem Flächengewicht des aufgetragenen Probenmaterials von knapp 2 mg/cm<sup>2</sup> sollten Interelementeffekte keine Rolle spielen. Dies ließ sich durch Messung eines künstlichen Probengemisches aus Ru-Oxidhydrat und MoO<sub>3</sub> der gleichen Flächenbelegung bestätigen, deren Molybdängehalt (2,2 mg Mo entsprechend ca. 38 Gewichts-% Mo) deutlich über den in den Rückstandsproben auftretenden Mo-Gehalten lag: Die mit dem "ML"-Programm ermittelte Ru-K $\alpha$ -Intensität in dieser Probe war praktisch identisch mit dem Wert für einen Ru-Standard gleichen Ru-Gehalts.

### 3.5. Analyseergebnisse

Zu analysieren waren Rückstandsproben (mit ABRA 1 usf. bezeichnet), die neben Ru (um 1 Gewichts-%) vor allem Mo, Zr, Fe und Pb enthielten; ferner Rückstände mit Ru-Gehalten bis zu 30 Gewichts-%, die sich aus Ru-haltigen Lösungen, die ebenfalls analysiert werden sollten, im Verlauf einiger Wochen abschieden. Sämtliche Rückstände wurden nach geeigneter Verdünnung mit  $\text{SiO}_2$  als "unendlich dicke" Proben gemessen und die Spektren mit dem "ML"-Programm ausgewertet. Die so gefundenen Ru- $\text{K}\alpha$ -Intensitäten wurden unter Verwendung der Ru-Eichkurve für dicke Proben sowie unter Berücksichtigung des jeweiligen Verdünnungsgrades in Ru-Konzentrationen umgerechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind - zusammen mit den Verdünnungsfaktoren in Tabelle 5 zusammengestellt, in der auch die anhand von Eichkurven abgeschätzten Konzentrationen für die Elemente Mo, Zr, Fe und Pb mit angegeben sind.

Einige der Rückstandsproben wurden auch unter Anwendung der hier beschriebenen Filtertechnik gemessen und die Auswertung wie im Falle der dicken Proben ausgeführt. Ein Vergleich beider Methoden (Tab. 6) zeigt gute Übereinstimmung der Ergebnisse (Abweichungen unter 10 %).

Außerdem wurden in einem Teil der Proben die Ru-Gehalte auch mittels Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt<sup>\*)</sup>. Dazu wurden Probenaliquote zusammen mit metallischen Ru-Standards im FR2 der KfK 5 min lang im thermischen Fluß von etwa  $10^{14}$  Neutronen/cm<sup>2</sup>·sec bestrahlt und die Aktivierungsprodukte Ru-97 ( $T_{1/2} = 2,9$  Tage;  $E_\gamma = 216$  keV) und Ru-103 ( $T_{1/2} = 39,35$  Tage,  $E_\gamma = 497$  keV)  $\gamma$ -spektrometrisch gemessen. Das kurzlebige Ru-Aktivierungsprodukt Ru-105 ( $T_{1/2} = 4,44$  Std.) war in den meisten Fällen wegen der z.T. hohen Na-24-Aktivitäten ( $T_{1/2} = 15,03$  Std.) der Proben nicht zum Ru-Nachweis geeignet. Diese Ergebnisse sind - zusammen mit den RFA-Werten für dicke Proben - in Tabelle 7 wiedergegeben; sie stimmen ebenfalls innerhalb 10 % und besser überein.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß Ruthen in pulverförmigen Proben auch in Gegenwart merklicher Anteile an Molybdän und Zirkon mittels energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 10$  %

---

\*) Die aktivierungsanalytischen Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Ruf/IRCH durchgeführt.

bestimmt werden kann, obwohl sich die Röntgenspektren dieser drei Elemente völlig überlagern. Der Fehler der Analyse wird im wesentlichen durch die Ungenauigkeit bei der Entfaltung der Röntgenspektren mit der beschriebenen Least-Squares-Fitting-Technik bestimmt. Ebenfalls durch Molybdän und Zirkon sowie durch weitere anwesende Elemente hervorgerufene Matrixeffekte spielen innerhalb dieser Fehlergrenzen keine Rolle, wenn die Konzentration dieser Elemente bei der Messung "unendlich dicker" Proben jeweils etwa 0,5 Gewichtsprozent nicht überschreitet - was durch Verdünnen der Proben mit  $\text{SiO}_2$  ohne zusätzliche merkliche Fehler erreicht werden kann - oder wenn zur Messung dünne Filterpräparate mit Flächenbelegungen bis zu etwa  $2 \text{ mg/cm}^2$  verwendet werden.

Tabelle 1: Ruthen-Eichdaten - "unendlich dicke" Proben

Standard Nr.	Ru-Konzentration (Gewichts-%)	Ru K $\alpha$ (Imp./100 sec)
1	0,052	2475
2	0,084	4460
3	0,109	5710
4	0,195	10070
5	0,391	20100
6	0,599	30350
7	1,01	49500
8	1,50	67500



Tabelle 2: Eichdaten für Mo, Fe und Pb - "unendlich dicke" Proben

Standard- bezeichnung	Elementkonzentration	Peakintensität (Imp./100 sec)
Mo 1	0,101 Gew.-% Mo	4424 (Mo K $\alpha$ )
Mo 2	0,302 "	13250 "
Mo 3	0,512 "	21490 "
Mo 4	0,753 "	30470 "
Mo 5	1,01 "	40780 "
Mo 6	1,52 "	58030 "
Mo 7	1,98 "	70230 "
Mo 8	2,53 "	85460 "
Fe 1	0,7 Gew.-% Fe	350 (Fe K $\alpha$ )
Fe 2	2,1 "	970 "
Fe 3	3,5 "	1620 "
Fe 4	4,9 "	2270 "
Pb 1	0,087 Gew.-% Pb	220 (Pb L $\alpha$ )
Pb 2	0,173 "	466 "
Pb 3	0,346 "	815 "
Pb 4	0,693 "	1722 "
Pb 5	1,04 "	2533 "

Tabelle 3: Ruthen-Eichdaten - Filterpräparate

Standard Nr.	Ruthen-Menge (mg)	Ru K $\alpha$ (Imp./100 sec)
1	0,075	1625
2	0,149	2380
3	0,300	5000
4	0,449	7790
5	0,599	9950
6	0,749	12900
7	1,20	19700
8	1,80	27340
9	2,40	38800
10	3,00	48340
11	3,60	58100
12	4,80	72370

Tabelle 4: Ruthenbestimmung mit dem "ML"-Programm in Gegenwart von Mo und Zr - Ergebnisse von Standardmessungen

Messung Nr.	Untergrund- korrektur	$\bar{X}^2$ -Test	Ru-Gehalt (relativ)		
			Sollwert	gefunden	Abweich. (%)
1/1	nein	1,74	350	429	+ 22,6
1/2	"	1,65	350	425	+ 21,4
1/3	"	2,16	350	402	+ 14,9
1/4	"	1,85	350	421	+ 20,3
1/1	ja	5,96	350	343	- 2,0
1/2	"	8,98	350	339	- 3,1
1/3	"	9,00	350	318	- 9,1
1/4	"	5,43	350	335	- 4,3
2/1	nein	0,95	500	601	+ 20,2
2/2	"	0,79	500	581	+ 16,2
2/3	"	0,75	500	560	+ 12,0
2/4	"	1,63	500	592	+ 18,4
2/1	ja	5,33	500	466	- 6,8
2/2	"	5,35	500	491	- 1,8
2/3	"	6,31	500	533	+ 6,6
2/4	"	6,06	500	492	- 1,6
3/1	nein	1,87	700	795	+ 13,6
3/2	"	1,60	700	762	+ 8,9
3/3	"	1,77	700	801	+ 14,4
3/4	"	1,50	700	762	+ 8,9
3/1	ja	5,09	700	720	+ 2,9
3/2	"	5,68	700	756	+ 8,0
3/3	"	7,90	700	726	+ 3,7
3/4	"	7,28	700	721	+ 3,0

Tabelle 5: Analysenergebnisse für die Rückstandsproben - Messung in unendlich dicker Schicht

Probe	Verdünnungs- faktor	C <sub>Ru</sub> (Gew.-%)	abgeschätzte Werte (Gew.-%) für			
			C <sub>Mo</sub>	C <sub>Zr</sub>	C <sub>Fe</sub>	C <sub>Pb</sub>
ABRA 1	13,30	1,86	5,8	0,9	nicht bestimmt	
" 2	13,37	2,06	6,8	0,4	"	"
" 3	13,35	1,43	5,0	0,9	"	"
" 14	13,37	1,24	4,4	2,0	"	"
" 15	13,33	1,44	4,5	1,5	"	"
" 21	13,30	2,17	5,9	1,3	6,9	4,1
" 24	13,27	2,20	6,0	1,0	8,4	4,5
" 36	13,33	1,29	7,4	0,5	5,4	4,9
" 37	13,35	1,35	8,3	0,4	6,7	6,5
" 47	13,35	1,22	5,9	1,5	5,0	4,2
" 59	13,28	1,91	5,8	1,4	5,1	4,1
" 70	13,35	1,38	7,9	1,4	5,7	5,5
" 71	13,31	1,32	6,5	0,9	6,9	4,1
E4/N/ 3	126	11,71	5,6	1,6	vernachlässigbar	
" / 4	13,3	8,13	0,6	2,0	"	
" / 6	98,8	9,68	7	3,0	"	
" / 9	82,2	10,36	7	1,9	"	
" /12	204	23,1	6,9	0,9	"	
" /15	195	25,7	5,4	1,2	"	
" /16	246	32,9	5,8	0,9	"	
" /20	100	7,71	7	2,5	"	
" /26	33,4	2,17	7,2	3,0	"	
" /42	124	11,01	9,2	1,4	"	
" /58	124	11,6	8,4	2,3	"	
" /82	195	21,8	5,2	1,6	"	
" /Naßw.	125	16,7	8,3	1,8	"	

Tabelle 6: Vergleich der Ru-Ergebnisse für einige Rückstandsproben -  
Messung in dicker und dünner Schicht

Probe	C <sub>Ru</sub> (Gewichts-%)		rel. Abweichung (%) der Filtermessung
	dicke Proben	Filter	
ABRA 36	1,29	1,20	- 6,9 %
E4/N/ 9	10,36	10,03	- 3,2 %
" /15	25,73	25,20	- 2,1 %
" /16	32,9	30,80	- 6,4 %
" /26	2,17	2,05	- 5,5 %
" /Naßw.	16,73	16,42	- 1,9 %

Tabelle 7: Vergleich der Ru-Ergebnisse für einige Rückstandsproben - Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, dicke Proben) und Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

Probe	C <sub>Ru</sub> (Gewichts-%)		rel. Abweichung (%) der NAA-Werte
	RFA	NAA	
ABRA 1	1,86	2,00	+ 7,5 %
" 2	2,06	2,30	+ 11,7 %
" 3	1,43	1,50	+ 4,9 %
" 14	1,24	1,21	- 2,4 %
E4/N/ 3	11,71	11,84	+ 1,0 %
" /15	25,74	27,6	+ 7,2 %
" /16	32,96	32,96	+ 0,0 %
" /20	7,71	8,20	+ 6,2 %
" /26	2,17	2,11	- 2,8 %

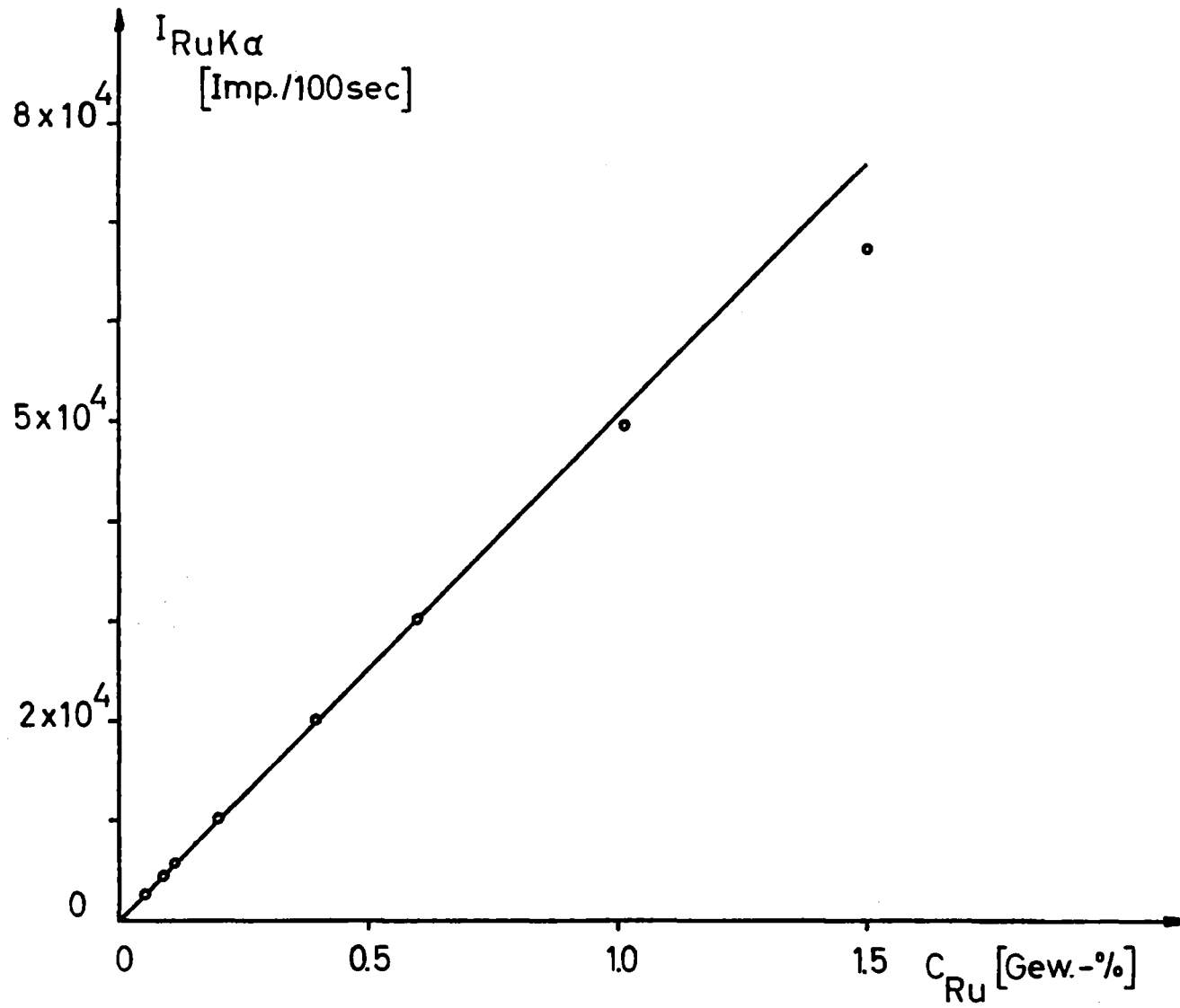


Abb. 1: Ruthen- Eichkurve für "unendlich dicke" Proben

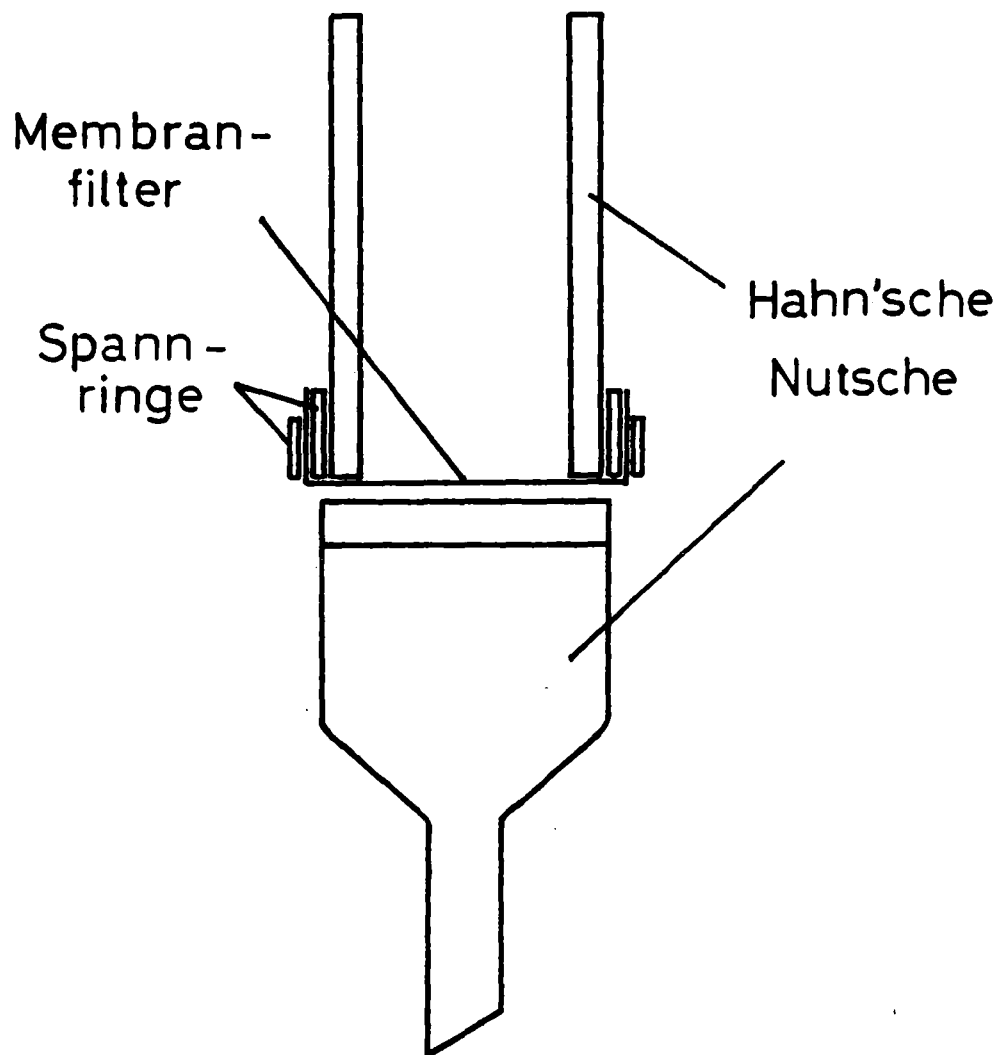


Abb. 2: Filtriervorrichtung zur Herstellung von Filterpräparaten



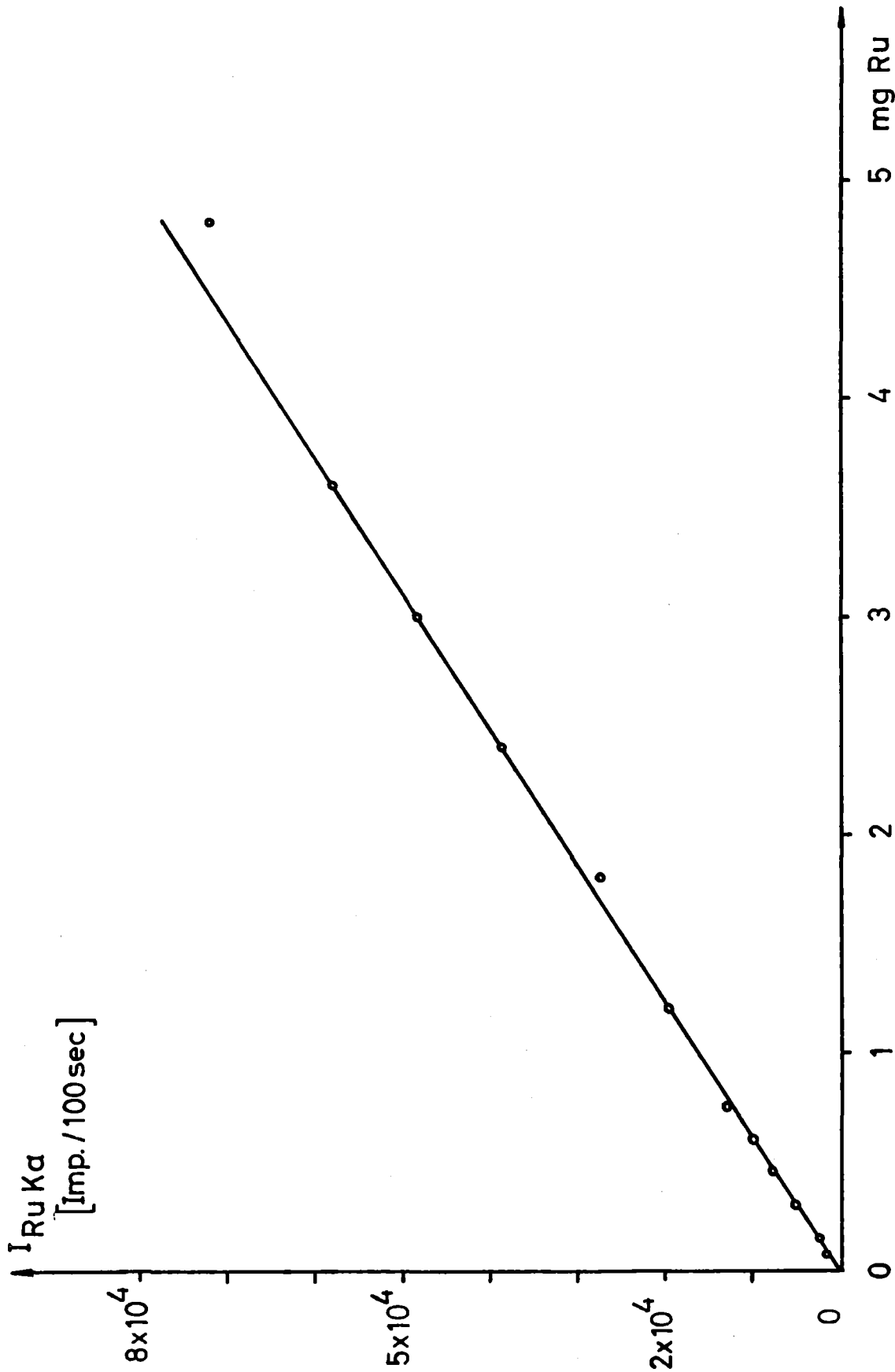


Abb. 2: Ruthen- Eichkurve für Filterproben

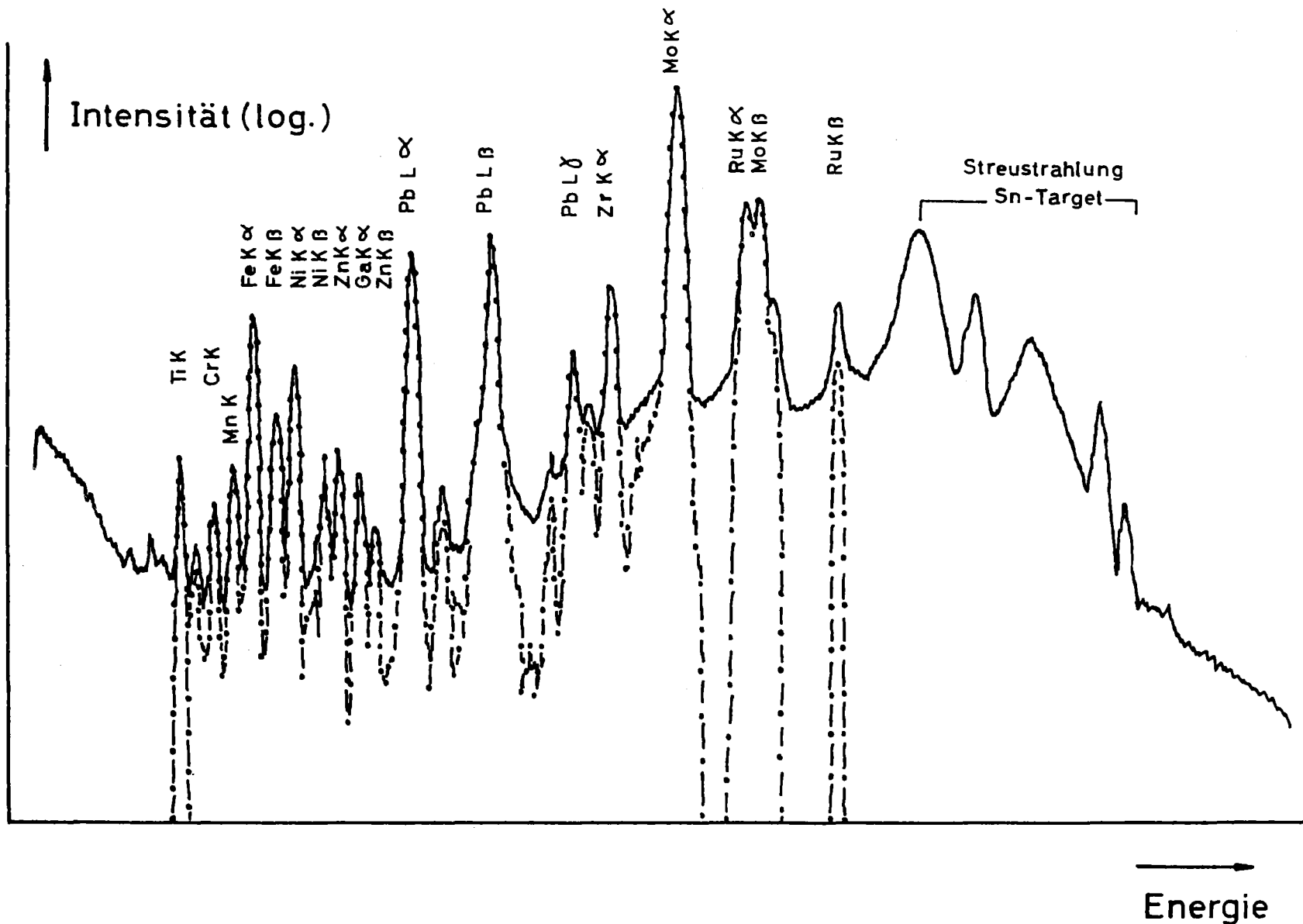


Abb. 4: Typisches Röntgenspektrum der Rückstandsproben (ABRA 36)  
 Anregungsbedingungen: 35 KV/6 mA, Al- Target  
 Gestrichelte Kurve: Spektrum nach Untergrundsubtraktion

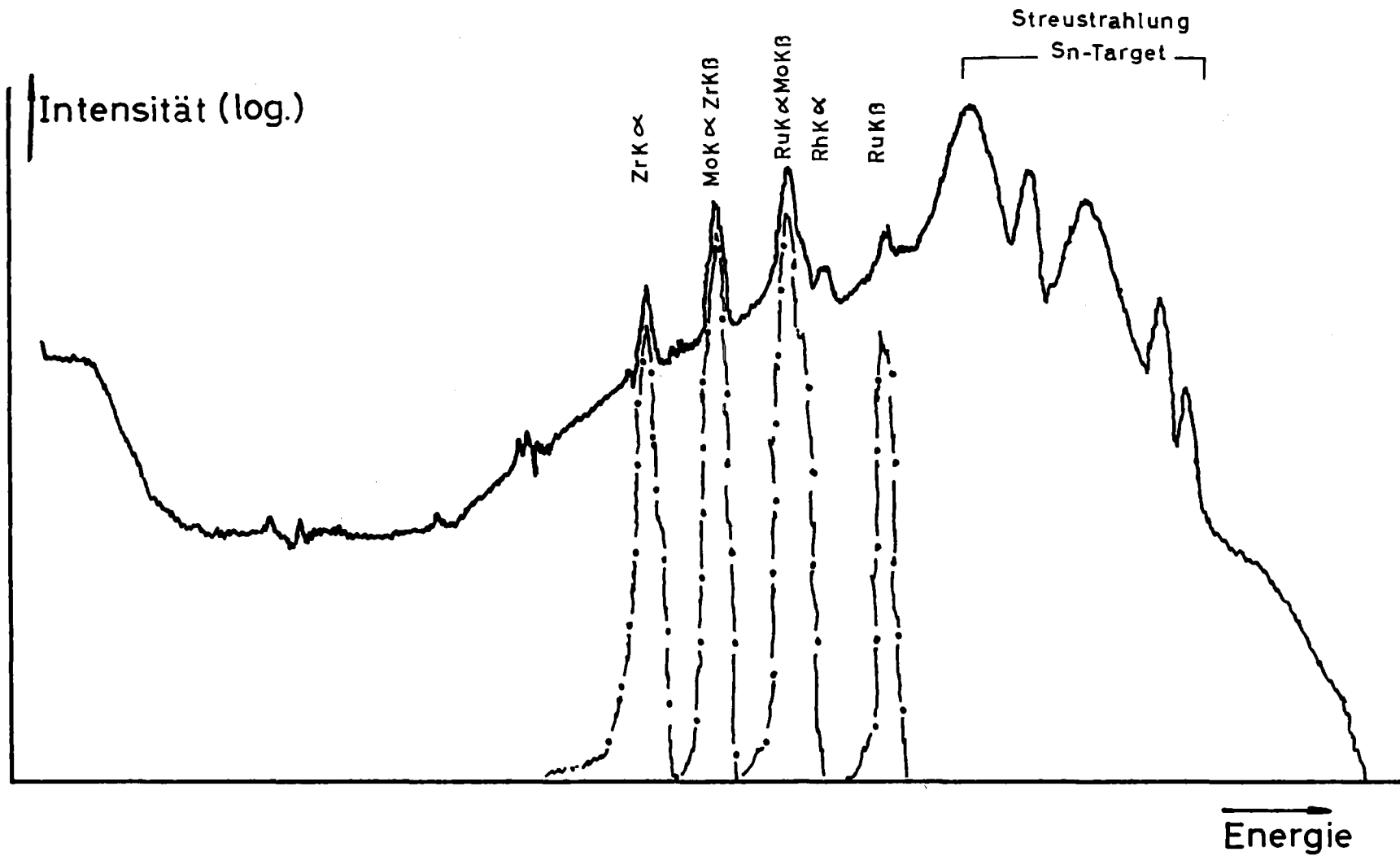


Abb. 5: Typisches Röntgenspektrum der aus Lösungen abgeschiedenen Rückstände (E4/N/20)  
 Anregungsbedingungen: 30 KV/6 mA, Sn- Target  
 Gestrichelte Kurve: Spektrum nach Untergrundsubtraktion

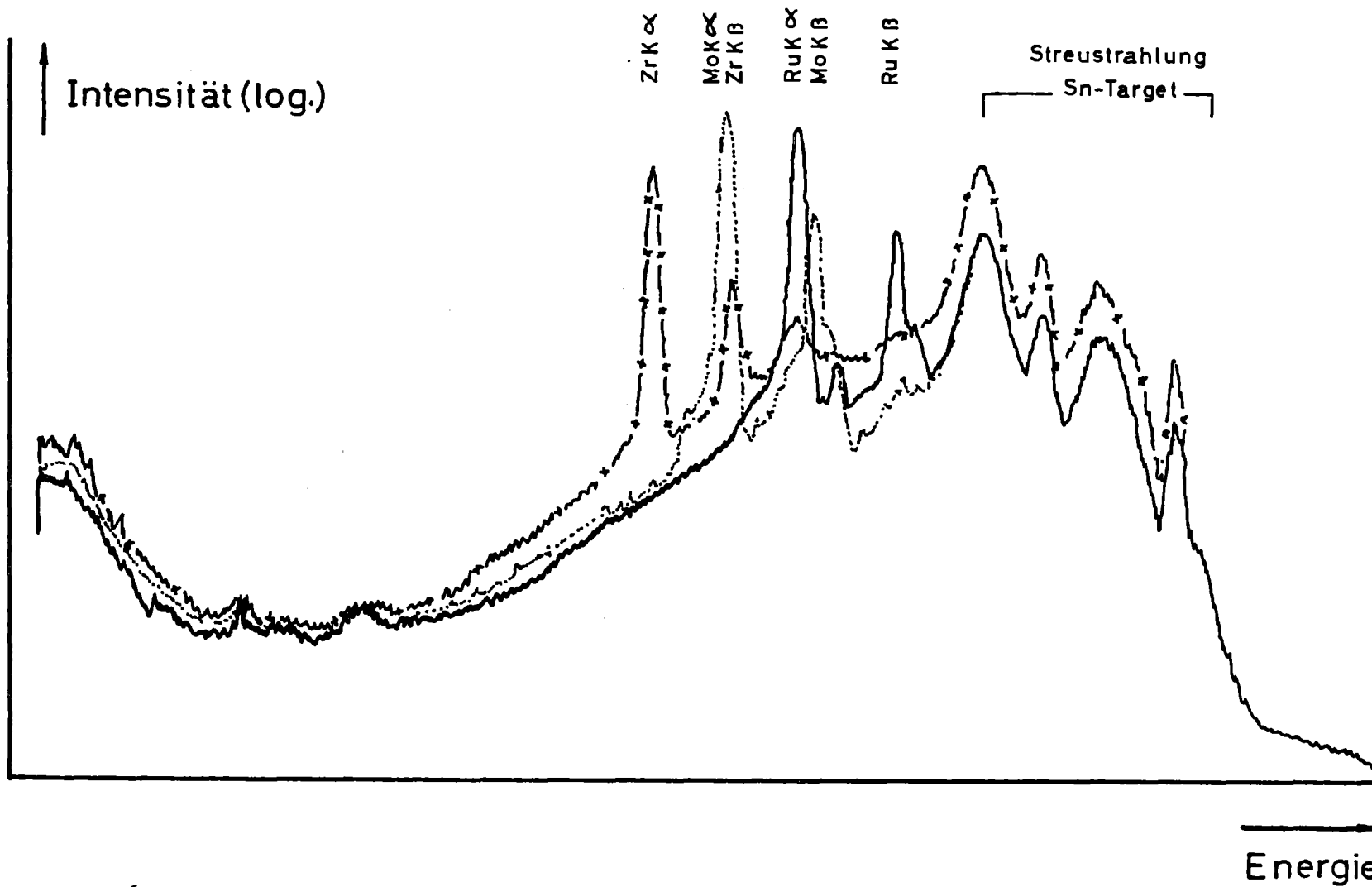


Abb. 6: K- Röntgenspektren von Zirkon, Molybdän und Ruthen  
 Anregungsbedingungen: 30 KV/6 mA, Sn- Target

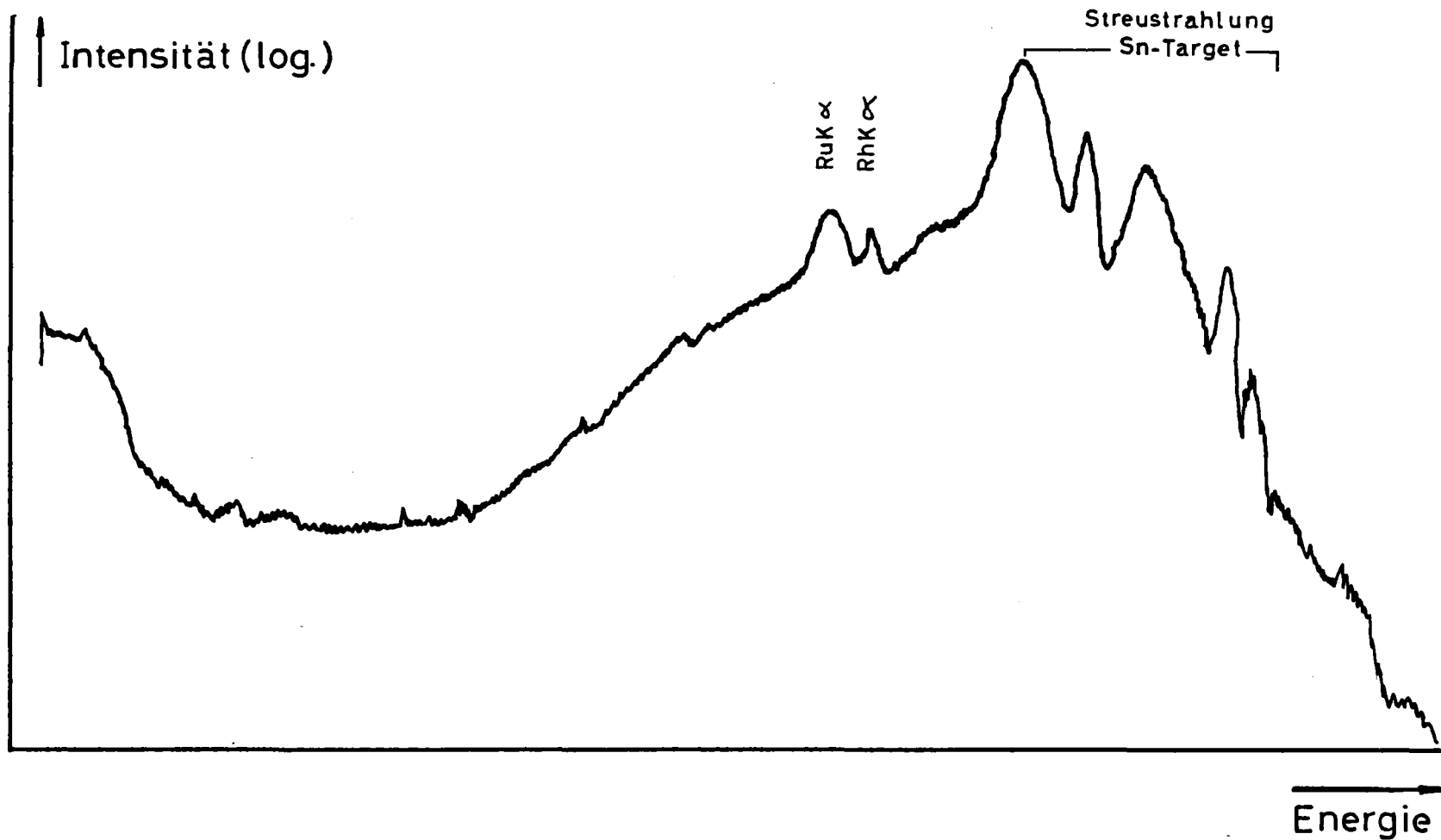


Abb. 7: Untergrundspektrum; Anregungsbedingungen: 30 KV/6 mA, Sn- Target