

## Hochpräzise Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durch Rekonstitutionstechnik

### Schlagwörter

Elementanalytik, Rekonstitution, Präzisionsanalytik, synthetische Kalibrierung, Röntgenfluoreszenzanalyse, RFA

### Prüfgrößen und -objekte

Elementgehalte als Haupt- und Nebenbestandteile (ab Ordnungszahl  $\geq 12$  (Magnesium), mit Ausnahme von Edelgasen und Halogenen) in festen metallischen, oxidischen und silikatischen Stoffen wie z. B.: Metall-Legierungen, Erze, Böden, Mineralien, Zemente, Baumaterialien

### Prüfbereich

Massenanteile der Elemente: 0,1 g/kg bis 800 g/kg

### Ergebnisunsicherheit

von 5 % bis 0,1 %

### Einsatzgebiete

Zertifizierung von Referenzmaterialien; Präzisionsanalytik, z. B. von hochwertigen anorganischen Stoffen wie Refraktärmaterialien oder speziellen Metall-Legierungen

### Prüfmethodik und Gerätetechnik

Die Methode der Rekonstitution basiert auf der Verwendung von synthetischen Kalibrierproben. Durch ihr eindeutig definiertes Herstellungsverfahren ist es möglich, das Probematerial und die Kalibrierproben den gleichen Probenvorbereitungsschritten zu unterwerfen.

Das Grundprinzip der Rekonstitution besteht – ausgehend von einer Voranalyse der Probe und „eingabelnden“ Kalibrierproben – in einer iterativen Angleichung der Zusammensetzung der Kalibrierproben und der Analysenprobe selbst. Der „Kalibrierbereich“ ist deshalb immer dem Einzelfall angepasst.

Durch das iterative Anpassen der Zusammensetzung von Kalibrierproben und der Analysenprobe werden Matrixeffekte und dadurch bedingte Abweichungen von einer linearen Kalibrierfunktion weitgehend eliminiert. Die Richtigkeit der Methode wird durch das Iterationsprinzip selbst kontrolliert.

Wegen der Vorzüge bei der Probenpräparation sowie ihrer ausgezeichneten Präzision eignet sich die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) in idealer Weise zur Realisierung des Rekonstitutionsprinzips. Prinzipiell ist die Technik jedoch auf alle Analysemethoden übertragbar, die ein „Isoformieren“ von Kalibrier- und Analysenproben zulassen, also speziell alle lösungsanalytischen Methoden.

Die Herstellung der Kalibrierproben und der Messprobe des zu untersuchenden Materials erfolgt bei Anwendung der RFA über die Boratschmelztechnik.

### Qualifikation und Qualitätssicherung

Eine hohe Zuverlässigkeit der durch Rekonstitutionstechnik erzielten Analysenergebnisse wird durch direkte Richtigkeitskontrolle auf Grund der iterativen Anpassung von Analysen- und Kalibrierproben und damit einer weitgehenden Eliminierung von Matrixeffekten erreicht.

Bei Durchführung einer Rekonstitutionsanalyse mit RFA tragen insgesamt eine Reihe von methodischen Vorteilen zu einer Optimierung der Ergebnisunsicherheit (Minimierung bei geringer Variabilität) bei:

- Wiederholte Messung an identischen Messproben
- Hohe zeitliche Stabilität der Messsignale
- Kalkulierbare Unsicherheitsbeiträge durch die Probenvorbereitungsschritte
- Optimale Richtigkeitskontrolle
- Eliminierung von Matrixeffekten und Optimierung der Kalibration

### Ansprechpartner:

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung

Dr. Markus Ostermann, Telefon +49 30 8104 1143, Fax +49 30 8104 71143, [markus.ostermann@bam.de](mailto:markus.ostermann@bam.de)

[Fachbereich 1.4: Prozessanalytik](#)

[Referenzverfahren auf www.rrr.bam.de](http://www.rrr.bam.de)

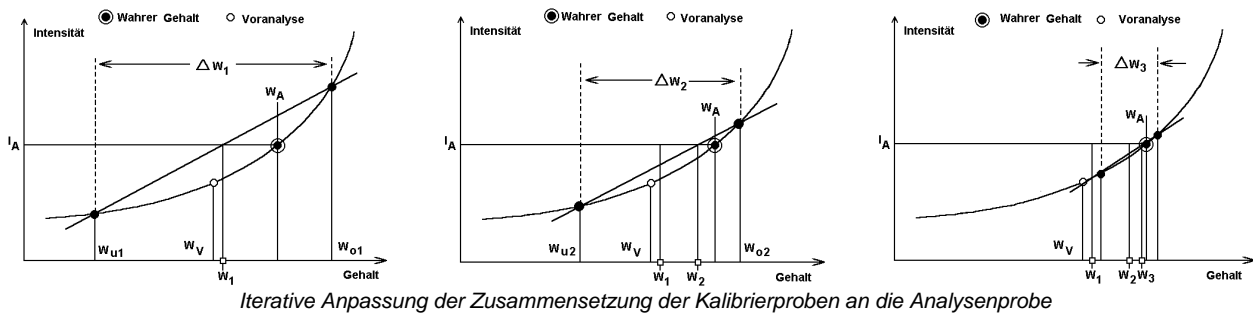
## Ergänzende Angaben

### Grundprinzip der Rekonstitutionstechnik

Im Gegensatz zur herkömmlichen „analytischen Arbeitsweise“ (Kalibrierung zur Herstellung eines Zusammenhangs zwischen Messgröße und Gehalt) gelten bei der „synthetischen Arbeitsweise“ der Rekonstitution die Gehalte aller Elemente in der Analysenprobe nur dann als störungsfrei und damit als richtig ermittelt, wenn eine Identität von Analysenprobe und Referenzprobe in ausreichender Näherung herbeigeführt wird:

Man bestimmt die Zusammensetzung einer unbekanntes Analysenprobe mit Hilfe der Synthese von Kalibrierproben, welche die „gleichen Signale“ liefern wie die Analysenprobe:

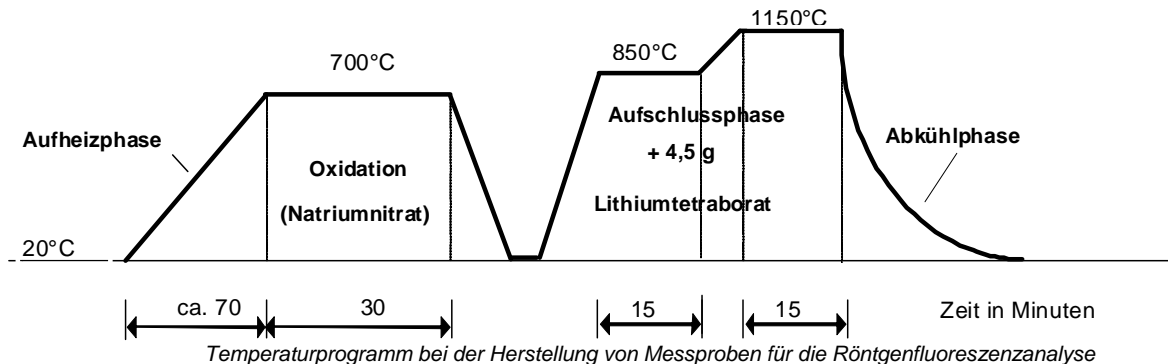
Die Vorgehensweise erfolgt iterativ, indem die Zusammensetzung der Kalibrierproben solange verändert wird, bis sich die Signale aller Proben nicht mehr signifikant unterscheiden:



Die Herstellung der synthetischen Kalibrierproben erfolgt über Reinsubstanzen, die stöchiometrisch exakt definiert sind und deren Verunreinigungsgrad genau bekannt ist. Im Allgemeinen verwendet man Oxide, Carbonate oder andere Verbindungen der entsprechenden Elemente, die sich mit hohem Reinheitsgrad herstellen lassen. Es können aber auch die Elemente direkt eingesetzt werden ( $\Rightarrow$  Reinelemente).

Sowohl die eigentlichen Analysenproben als auch die synthetischen Gemische werden in eine Glasschmelze überführt (Lithium- oder Natriumtetraborat), um homogene Messproben zu erhalten. Diese können dann z. B. röntgenfluoreszenzanalytisch untersucht werden.

Bei der Herstellung der Glasschmelzen muss auf reproduzierbare Arbeitsbedingungen (Temperaturprogramm) geachtet werden, um eine optimale Vergleichbarkeit der synthetischen Kalibrierproben und der Analysenprobe zu gewährleisten.



### Anwendungsbeispiele

- Analyse von Si-, Ca- und Al-haltigen Legierungen
- Analyse von Kupfer, Bronze, Messing, Weißmetall
- Analyse von Ferro-Chrom und Nickelbasis-Legierungen
- Analyse von Refraktärmaterialien (z. B. Wolfram, Tantal, Niob)
- Analyse von Ferrolegierungen
- Analyse von natürlichen und technischen Oxiden
- Analyse von Zementen und Baustoffen

### Literatur

Gotthard Staats und Siegfried Noack,  
 Qualitätssicherung in der Analytik; Die Rekonstitution – Eine Methode zur Optimierung der Richtigkeit von  
 Analysen  
 Verlag Stahl Eisen GmbH, Düsseldorf 1996 ISBN 3-514-00581-8