Die Druckerschwärze des Mainzer Catholicon, eine archäometrische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse durch Synchrotronstrahlung

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Achim Rosenberg

aus

Bonn - Bad Godesberg

Bonn 1998

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Referent:	Prof. Dr. H. Mommsen
Korreferent:	Prof. Dr. P. David
Tag der Promotion:	

Inhaltsverzeichnis

Anhang:

Kapitel 1

Einleitung

Neben der Datierung (d.h. der zeitlichen Zuordnung archäologischer Fundstücke) und der Prospektion (Verfahren zum Aufspüren archäologischer Fundstätten) ist die Elementanalyse archäologischer Artefakte einer der Hauptanwendungsgebiete der Archäometrie. Anhand der chemischen Elementzusammensetzung lassen sich hierbei nicht nur Indizien für die Echtheit eines archäologischen Fundstückes ableiten, sondern auch Informationen gewinnen, die Rückschlüsse auf den Herstellungsprozeß und hierbei verwendeter Verfahrenstechniken zulassen. Auch können anhand der Zusammensetzung eines Fundstückes dessen chemische und physikalische Eigenschaften abgeleitet und hieraus Informationen über dessen mögliche Verwendung gewonnen werden[1]. Des weiteren können Elementanalysen bei der Restaurierung von historischen und archäologischen Objekten von Nutzen sein. So lassen sich hierdurch z.B. Materialunverträglichkeiten vermeiden oder geeignete Restaurierungsverfahren auswählen. Ein wesentliches archäometrisches Einsatzgebiet der Elementanalyse schließlich besteht in der verfeinerten Klassifizierung archäologischer Artefakte anhand ihres *chemischen Fingerabdruckes*. Bei dieser, gleichsam als *Königsdisziplin* der archäometrischen Elementanalyse geltenden Methode wird davon ausgegangen, daß Objekte gleicher Herkunft eine feste, einzigartige Elementzusammensetzung aufweisen, die sich deutlich von den Objekten anderer Herkunft unterscheidet. Die Ursache dieser typischen Elementzusammensetzung kann hierbei sowohl in einer *natürlichen* Einzigartigkeit der Ausgangsmaterialien als auch in einer speziellen, bei der Herstellung verwendeten Rezeptur liegen, wie es z.B. bei Druckerschwärzen vermutet wird.

Am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn werden seit Ende der siebziger Jahre Elementanalysen mit archäologischem Hintergrund durchgeführt. Seit Ende der achtziger Jahre steht mit der durch Synchrotronstrahlung angeregten Röntgenfluoreszenzanalyse (SYXRF) am Speicher-Ring ELSA (Electron Stretcher and Accelerator) des Physikalischen Institutes der Bonner Universität ein weiteres Verfahren zur zerstörungsfreien Elementanalyse für archäometrische Untersuchungen zur Verfügung [Pan91]. Dieses Verfahren ist äußerst sensitiv

---

[1] So weist ein sich auf einer starren Bronze-Achse drehendes Rad, das in dem Wrack eines um 100 vor Christus vor Mahdia gesunkenen Schiffes gefunden wurde, einen Bleianteil von über 20 % auf. Es wird hierbei vermutet, daß das Blei gleichsam als Schmiermittel zur Herabsetztung der Reibung diente. Gestützt wird diese Hypothese durch etwa gleich hohe Bleianteile in heutigen Metallen, bei denen das Blei als *Notschmierreserve* gezielt hinzu gegeben wird [Per94]. Der Bleianteil einer Bronze mag daher ein Indiz dafür sein, ob es sich bei dem entsprechenden Fundstück um einen beweglichen Bestandteil eines größeren Objektes gehandelt haben mag.

und erlaubt es, absolute Flächenbelegungen von wenigen ng/cm^2 und relative Elementgehalte bis in den ppm-Bereich nachzuweisen.

Kernpunkt dieser Arbeit ist die erste in Bonn durchgeführte größere archäometrische Anwendung des Verfahrens. Hauptgegenstand der Analyse war die Erstausgabe des *Catholicon*. Hierbei handelt es sich um ein lateinisches Lexikon aus dem 13. Jahrhundert, dessen Drucklegung Ende des 15. Jahrhunderts erfolgte. Die genaue Druckgeschichte dieses Werkes wird seit längeren kontrovers diskutiert. Vornehmliches Ziel der vorgestellten Analyse war es daher, diese, so fern möglich, zu erschließen. Hierzu wurden die Spurenelementgehalte in den Druckerschwärzen von vier Exemplaren dieses Buches und von zehn weiteren, mehrseitigen Druckwerken aus der Frühzeit der Buchdruckerei bestimmt, die entweder mit dem Catholicon auf die ein oder andere Weise in Verbindung gebracht werden können oder für die Klärung begleitender Fragestellungen von Bedeutung waren.

Die Untersuchung erfolgte standardfrei nach der Fundamentalparametermethode. Bei dieser erfolgt die Bestimmung der quantitativen Elementzusammensetzung rein rechnerisch unter der Verwendung bekannter physikalischer Daten wie z.B. der Röntgenproduktions- und Absorptionsquerschnitte. Sie erfordert weiterhin, daß zahlreiche apparative Größen, die unter anderen die Meßgeometrie und den Nachweis der Röntgenstrahlung betreffen, genau bekannt sind. Dies gilt im besonderen Maße auch für die Intensität und spektrale Verteilung der anregenden Strahlung, was eine umfassende Strahldiagnostik erforderlich macht. Die apparativen Komponenten des experimentellen Aufbaus, die bei der Datenauswertung bedeutsamen Fakten und die hierbei zu berücksichtigenden physikalischen Prozesse werden im Rahmen dieser Arbeit daher ausführlich dargestellt. Um hierbei auch für zukünftige Experimentatoren bei der Durchführung von SYXRF-Analysen mit der vorgestellten Anlage von Nutzen zu sein, beschränkt sich diese Darstellung nicht nur auf die im Zusammenhang mit der Untersuchung der Frühdrucke wesentlichen Punkte, sondern versucht darüber hinaus, den derzeitigen Stand der SYXRF möglichst vollständig wiederzugeben.

Die konkrete experimentelle Durchführung der an den Frühdrucken vorgenommenen Untersuchungen und die zur Bestimmung der Elementgehalte angewandten Verfahrensweisen werden in Kapitel 4 eingehend beschrieben. In diesem findet sich auch eine ausführlichere Darstellung des kulturhistorischen Hintergrunds. Die Bewertung der Analyseergebnisse hinsichtlich ihrer Aussagekraft und, sofern möglich, deren Interpretation bilden den Abschluß der vorliegenden Arbeit.

Kapitel 2

Grundlagen der SYXRF

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) ist ein altbewährtes Verfahren zur zerstörungsfreien Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Probe. Die Anregung durch Synchrotronstrahlung bietet hierbei wesentliche Vorteil gegenüber der durch die üblicherweise verwendeten Röntgenröhren. So erlaubt der hohe Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung eine starke Verminderung des durch Streustrahlung bewirkten Untergrundes und bewirkt so eine höhere Sensitivität der Analyse. Einen weiteren Vorteil der Synchrotronstrahlung stellt ihre geringe Divergenz dar, wodurch sich kleinste Strahldurchmesser bis in den μm Bereich hinein relativ einfach realisieren lassen. In Verbindung mit der hohen Intensität der Strahlung lassen sich daher kleinste Strukturen auch ohne Probenentnahme gezielt analysieren. Da sich die Intensität und spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung bei Kenntnis der vorliegenden experimentellen Parameter exakt berechnen lassen, ist es zudem möglich, die absoluten Elementgehalte des Probenmaterials mit der Fundamentalparametermethode zu bestimmen. Eine Verwendung von Standards ist somit für die Analyse nicht notwendig.[1]

Die Darstellung der wesentlichen theoretischen Grundlagen der SYXRF ist Gegenstand dieses Kapitels.

2.1 Die Röntgenfluoreszenz

Bei der Röntgenfluoreszenz wird Röntgenstrahlung im Energiebereich von 1 bis 100 keV in das zu untersuchende Objekt eingestrahlt. Innerhalb des Targetmaterials erfährt die Röntgenstrahlung eine Abschwächung aufgrund der Photoabsorption. Hierbei werden Elektronen aus den inneren Schalen des jeweils mit der Strahlung wechselwirkenden Atoms heraus gelöst. Die so freiwerdenden inneren Orbitale werden fast augenblicklich (d.h. zumeist innerhalb einiger Nano-Sekunden) durch Elektronen der äußeren Schalen aufgefüllt. Dies geschieht oftmals durch einen strahlenden Übergang.[2] Die Energie der hierbei emittierte Strahlung entspricht daher der Ener-

---

[1] Die direkte Verwendung von Standards zur Bestimmung der Elementgehalte erfordert es, daß sowohl die Analyse der jeweiligen Probe als auch die des verwendeten Standards unter gleichen experimentellen Bedingungen erfolgt. Da, wie später noch gezeigt wird, die Intensität und spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung starken Änderungen unterworfen sein kann, ist diese Vorgehensweise ohnehin nicht zu empfehlen.

[2] Die bei der Besetzung der Innerschalenvakanz freiwerdende Energie kann außer durch Strahlung auch durch Emission eines Auger-Elektrons abgeführt werden. Bei den leichteren Elementen (Z<30) überwiegt gar dieser

giedifferenz zwischen den hieran beteiligten Elektronenniveaus und ist somit abhängig von der Kernladungszahl des Atoms. Sie wird daher als *charakteristische* Röntgenstrahlung bezeichnet.

Die Wahrscheinlichkeit für die Produktion der Röntgen K-Strahlung ist hierbei gegeben durch:

$$\sigma_{K\alpha}^{prod}(E_a) = q_{K\alpha}\sigma_K^{ionis}(E_a)\omega_{fluor} \tag{2.1}$$

$$\sigma_{K\beta}^{prod}(E_a) = q_{K\beta}\sigma_K^{ionis}(E_a)\omega_{fluor} \tag{2.2}$$

mit:

$\sigma_{K_i}^{prod}(E_a)$	Röntgenproduktionsquerschnitt für die Röntgen K-Strahlung vom Typ i durch Anregung einer Strahlung der Energie E_a
$\sigma_K^{ionis}(E_a)$	Ionisatioswahrsheinlichkeit der K-Schale durch Strahlung der Energie E_a [Sto70]
ω_{fluor}	totale Fluoreszenzwahrscheinlichkeit bei Übergängen in die K-Schale [Kra78]
$q_{K\alpha}, q_{K\beta}$	Anteil der $K\alpha$- bzw. $K\beta$-Strahlung an allen strahlenden Übergängen in die K-Schale

Aufgrund der Aufspaltung der L-Schale in drei Unterschalen, die ihrerseits zum Teil Innerschalenvakanzen über Coster-Kronig-Übergänge austauschen können, stellt die Wahrscheinlichkeit für die Produktion der Röntgen L-Strahlung eines bestimmten Typs (d.h. α, β, γ, etc.) eine Summe über alle Einzelwahrscheinlichkeiten dar [Kra80]. Sie sind gegeben durch:

$$\sigma_{L\alpha}^{prod}(E_a) = q_{L\alpha/L_3}(\sigma_{L_3}^{ionis}(E_a) + f_{2,3}\sigma_{L_2}^{ionis}(E_a) + f_{1,3}\sigma_{L_1}^{ionis}(E_a)) \tag{2.3}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{L\beta}^{prod}(E_a) &= q_{L\beta/L_3}(\sigma_{L_3}^{ionis}(E_a) + f_{2,3}\sigma_{L_2}^{ionis}(E_a) + f_{1,3}\sigma_{L_1}^{ionis}(E_a)) \\ &\quad + q_{L\beta/L_2}(\sigma_{L_2}^{ionis}(E_a) + f_{1,2}\sigma_{L_1}^{ionis}(E_a)) + q_{L\beta/L_1}\sigma_{L_1}^{ionis}(E_a) \end{aligned} \tag{2.4}$$

$$\sigma_{L\gamma}^{prod}(E_a) = q_{L\gamma/L_2}(\sigma_{L_2}^{ionis}(E_a) + f_{1,2}\sigma_{L_1}^{ionis}(E_a)) + q_{L\gamma/L_1}\sigma_{L_1}^{ionis}(E_a) \tag{2.5}$$

$$\sigma_{L\eta}^{prod}(E_a) = q_{L\eta/L_2}(\sigma_{L_2}^{ionis}(E_a) + f_{1,2}\sigma_{L_1}^{ionis}(E_a)) \tag{2.6}$$

$$\sigma_{L_l}^{prod}(E_a) = q_{L_l/L_3}(\sigma_{L_3}^{ionis}(E_a) + f_{2,3}\sigma_{L_2}^{ionis}(E_a) + f_{1,3}\sigma_{L_1}^{ionis}(E_a)) \tag{2.7}$$

mit:

$\sigma_{L_i}^{prod}(E_a)$	Röntgenproduktionsquerschnitt für die Röntgen L-Strahlung vom Typ i durch Anregung einer Strahlung der Energie E_a
$\sigma_{L_j}^{ionis}(E_a)$	Ionisatioswahrsheinlichkeit der L_j-Unterschale durch Strahlung der Energie E_a [Sco73]
q_{L_i/L_j}	Wahrscheinlichkeit für die Emission der L-Strahlung vom Typ i bei Übergängen in die L_j-Unterschale [Sco74]
$f_{i,j}$	Wahrscheinlichkeit für den Übergang einer Innerschalenvakanz von der L_i in die L_j Unterschale aufgrund eines Coster-Kronig-Übergangs.

Prozeß. Bei schwereren Elementen (Z>60) hingegen finden zu über 90 % strahlende Übergängen in die K-Schale statt [May85, S.180]. Der Anteil der strahlenden Übergänge in die L-Schale ist hiermit verglichen insgesamt eher gering. Die über alle L-Schalen gemittelte gesamte Fluoreszenzwahrscheinlichkeit beträgt etwa 1 % bei mittelschweren (Z≈30), um die 10 % bei den schwereren (Z≈60) bis maximal 50 % bei den sehr schweren Elementen (Z≈90) [Kra80].

Ist der Röntgenproduktionsquerschnitt des jeweiligen Elementes ebenso wie die Intensität der anregenden Strahlung am Ort der Wechselwirkung bekannt, so kann anhand der Intensität der erzeugten charakteristischen Röntgenstrahlung die Anzahl der Atome des entsprechenden Elementes bestimmt werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß weder die anregende Intensität noch die primär erzeugte Fluoreszenzintensität direkt bestimmt werden können. Vielmehr wird sowohl einfallende als auch die erzeugte Röntgenstrahlung innerhalb des Targetmaterials durch Absorption abgeschwächt. Der Einfluß dieser, als *Matrixeffekt* bezeichneter, targetabhängigen Absorption läßt sich bei Annahme einer homogenen Targetzusammensetzung analytisch berücksichtigen. Die Intensität I_i der emittierten Fluoreszenzstrahlung der Energie E_a eines Elementes $_i$ berechnet sich in diesen Fall unter Annahme einer ebenen Targetoberfläche wie folgt :

$$I_i(E_a) = \int \frac{I_0(E_e) C_i \varepsilon_i(E_a) \sigma_i^{prod}(E_e)}{\mu^{abs}(E_e) + \mu^{abs}(E_a)\frac{\sin\Psi}{\sin\Phi}} (1 - e^{-\frac{\rho\tau}{\sin\Psi}(\mu^{abs}(E_e) + \mu^{abs}(E_a)\frac{\sin\Psi}{\sin\Phi})}) dE_e \tag{2.8}$$

mit:

τ	Dicke des Targets
ρ	Dichte des Targetmaterials
Φ	Winkel zwischen Targetoberfläche und Detektor
Ψ	Winkel zwischen Targetoberfläche und einfallendem Strahl
C_i	Anteil des Elementes i an der Targetsubstanz
$I_0(E_e)$	Intensität der auf die Probe einfallenden Strahlung der Energie E_e
$I_i(E_a)$	Intensität der von einen Element i ausgehenden Fluoreszenzstrahlung der Energie E_a
$\varepsilon(E_a)$	Ansprechwahrscheinlickeit des Detektors für Röntgenstrahlung der Energie E_a
$\mu^{abs}(E_{e/a})$	$= \sum_i C_i \mu_i(E_{e/a})$ Gesamter Röntgenabsorptionsquerschnitt der einfallenden Primär b.z.w. ausgesandten Fluoreszenzstrahlung aller im Target enthaltenen Elemente i
$\sigma_i^{prod}(E_e)$	Röntgenproduktionsquerschnitt des Elementes i für die Emission von Fluoreszenzstrahlung der Energie E_a bei einer einfallenden Strahlung der Energie E_e

Neben den Matrixeffekt wirken sich noch zwei weitere Effekte auf die Intensität der beobachtbaren Fluoreszenzstrahlung aus. Es sind dies:

Das Enhancement: Die erzeugte Fluoreszenzstrahlung kann ebenso wie die einfallende Primärstrahlung zur Anregung der Atome der einzelnen Elemente beitragen. Durch diese sekundäre Anregung wird der Anteil der niederenergetischeren Fluoreszenzstrahlung gegenüber der höherenergetischen erhöht. Obgleich dieser Effekt bei polychromatischer Anregung im allgemeinen eher gering ist, kann bei monoenergetischer Anregung die Intensität der hierdurch erzeugten Fluoreszenzstrahlung mit der der primär erzeugten vergleichbar sein (siehe Abbildung 2.1). Für den Fall, daß nahezu die gesamte einfallende Strahlung im Target absorbiert wird, lassen sich Enhancement-Effekte bis zur 3. Ordnung über Korrekturfaktoren analytisch erfassen [Spa76]. Zur Berücksichtigung von Enhancement-Effekten

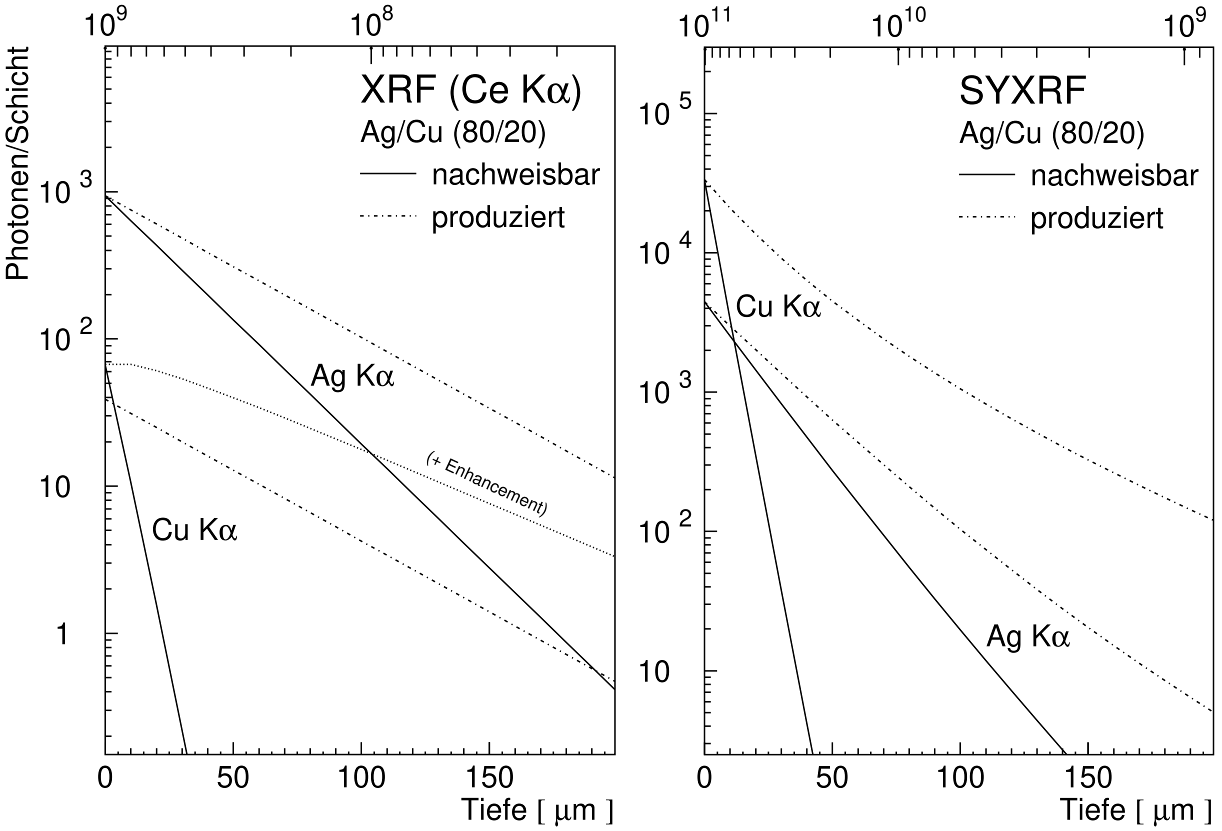


Abbildung 2.1: Primär produzierte und nachweisbare Fluoreszenzintensitäten bei monochromatischer (links) und polychromatischer (rechts) Anregung. Dargestellt ist die jeweils in einer Schicht von $10\,\mu m$ Dicke erzeugte Fluoreszenzintensität, die in ein Raumwinkelelement von $1\,sr$ emittiert wird (gestrichelt). Dessen Abnahme mit zunehmender Eindringtiefe ist auf die jeweilige Abnahme der anregenden Intensität aufgrund von Absorptionseffekten zurückzuführen. Deren jeweilige Größe in Abhängigkeit von der Eindringtiefe ist in der oberen Skala angegeben. Mit eingetragen ist der Anteil der jeweils erzeugten Fluoreszenzstrahlung, die hiervon insgesamt nachweisbar ist (durchgezogen). Die jeweilige Differenz der erzeugten und nachweisbaren Fluoreszenzstrahlung beruht auf deren Absorption im Targetmaterial. Die dargestellten Fluoreszenzintensitäten entsprechen denen eines binäres Silbertarget ($80\%\,Ag$, $20\%\,Cu$). Als anregende primäre Strahlung wurde im monochromatischen Fall $Ce\ K\alpha$ ($E_{phot.} = 34.7\,keV$) mit einer integrierten Intensität von 10^9 Photonen angenommen. Der Darstellung für polychromatische Anregung basieren auf einer Anregung mit Synchrotronstrahlung bei einer Elektronenenergie von $2.3\,GeV$. Sie entspricht der durch eine $300 \times 300\,\mu m^2$ Blende transmittierten Intensität bei einem r_{eff}von $3mm$ und einer zusätzlichen Strahlaufhärtung durch $1.2\,mm$ Aluminium. Der hierbei angenommene integrierte Elektronenstrom beträgt $7400\,mA \times s$. Aus der Darstellung ist deutlich die extreme Oberflächensensitivität der Röntgenfluoreszenz zu erkennen.

beliebiger Ordnung oder bei der Analyse dünnerer Targets muß die Berechnung der hierdurch bewirkten Intensitätserhöhungen jedoch numerisch erfolgen [Bol83].

Der K-L Lochtransfer: Durch Anregung der K-Linie eines Elementes kann es mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit zu einem Lochtransfer zur L-Schale kommen. Die so entstanden Vakanz in einer der L-Unterschalen kann dann ihrerseits zu der Emission von Fluoreszenzstrahlung führen [Bam72]. Bei der Berechnung der hierdurch erzeugten L-Strahlung eines bestimmten Typs muß analog zu den in den Gleichungen 2.7 vorgegebenen Röntgenproduktionsquerschnitten vorgegangen werden, wobei jedoch die Ionisatioswahrsheinlichkeit der L_j-Unterschale durch den Produktionsquerschnitt für einen K-L_j-Lochtransfer:

$$\sigma_{K/L_i}(E_a) \quad = \quad n_{K/L_i}\sigma_K^{ionis}(E_a) \tag{2.9}$$

mit:

$\sigma_{K/L_i}(E_a)$	Produktionsquerschnitt für einen K-L_j-Lochtransfer bei Anregung durch Strahlung der Energie E_a
$\sigma_K^{ionis}(E_a)$	Ionisatioswahrsheinlichkeit der K-Schale durch Strahlung der Energie E_a [Sco73]
$n_{K/Li}$	Wahrscheinlichkeit für einen Lochtransfer von der K-Schale in die L_i-Unterschale [Bam72, S.770]

zu ersetzen ist.

In Abbildung 2.1 ist der Einfluß des Matrixeffektes und des Enhancements bei mono- und polychromatischer Anregung für ein binäres Silbertarget ($80\% Ag$, $20\% Cu$) dargestellt. Sie zeigt deutlich die extreme Oberflächensensitivität der Röntgenfluoreszenz. So stammen sowohl bei mono- als auch polychromatischer Anregung etwa 90 % der nachweisbaren $Cu\,K\alpha$ Strahlung bereits aus den ersten $10\,\mu m$ des Targetmaterials. Da die $Ag\,K\alpha$ Strahlung deutlich höherenergetischer ist, liegt die Schichtdicke, aus der 90 % der von ihr nachweisbaren Strahlung stammen, im polychromatischen Fall mit etwa $40\,\mu m$ deutlich darüber. Aufgrund der bei einer monochromatischen Anregung durch $Ce\,K\alpha$ höheren Strahlungsenergie ist die mittlere Eindringtiefe der anregenden Strahlung in diesem Fall darüber hinaus zusätzlich erhöht. Folglich nimmt auch die Analysiertiefe für die $Ag\,K\alpha$ Strahlung zu, so daß in diesen Fall 90 % der nachweisbaren Fluoreszenzstrahlung aus einer Schichtdicke von immerhin $60\,\mu m$ stammen. Der niedrigeren Energie der anregenden Strahlung ist auch die im polychromatischen Fall deutlich erhöhte $Cu\,K\alpha$ Produktion zuzuschreiben. Anhand der Abbildung 2.1 ist auch zu ersehen, daß das Enhancement bei polychromatischer Anregung im allgemeinen kaum von Bedeutung ist. Der hierdurch auftretende Effekt ist so gering, daß er sich in diesen Fall in der gewählten Darstellung nicht sichtbar machen läßt.

2.2 Die Synchrotronstrahlung

Die Synchrotronstrahlung entsteht bei der Ablenkung geladener, relativistischer Teilchen. Sie ist eine intensive Quelle polychromatischer, elektromagnetischer Strahlung vom Infraroten bis in den Röntgenbereich. Die in einen Raumwinkel $d\Omega$ emittierte Intensität und ihre spektrale Verteilung läßt sich nach folgender, klassisch abgeleiteten Formel berechnen [Wes83]:

$$\underbrace{\frac{dI_{SR}(E,\Psi,R,E_e)}{d\Omega dE}}_{I_{\|}+I_{\perp}} = F\cdot\gamma^2\left(\frac{E}{E_c}\right)^2 (1+X^2)^2 \left(\underbrace{K^2_{2/3}(\xi)}_{\|} + \underbrace{\frac{X^2}{1+X^2}K^2_{1/3}(\xi)}_{\perp} \right) \tag{2.10}$$

mit:

$$X = \gamma\Psi \qquad \gamma = \frac{E_e}{m_e c^2} \quad \text{Lorentzfaktor}$$

$$\xi = \frac{E}{2E_c}(1+X^2)^{3/2} \qquad E_c = \frac{3hc\gamma^3}{4\pi R} \quad \text{kritische Energie}$$

$$F = \frac{3\alpha}{4\pi^2}\frac{I_{el}}{e} \qquad P = \frac{I_{\|}-I_{\perp}}{I_{\|}+I_{\perp}} \quad \text{Polarisationsgrad}$$

E	Energie der Synchrotronstrahlung
E_e	Elektronenenergie
$R = E_e/(ecB)$	Krümmungsradius des Elektronenstrahls
Ω	betrachteter Raumwinkel mit dem vertikalen Emissionswinkel Ψ und dem horizontalen Emissionswinkel Θ
$K_{1/3}, K_{2/3}$	modifizierte Besselfunktionen
$\alpha = \frac{\mu_0 ce^2}{2h}$	Feinstrukturkonstante
I_{el}	Elektronenstrom

Anhand dieser Gleichung, deren Herleitung unabhängig sowohl durch Schwinger als auch durch Ivanenko und Pomeranchuck erfolgte [Kun78], lassen sich die besonderen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung ableiten:

Polarisation: Bei einen vertikalen Emissionswinkel von Null verschwindet die senkrecht polarisierte Komponente der Synchrotronstrahlung, die Strahlung ist vollständig polarisiert. Der Polarisationsgrad nimmt ab mit:

- zunehmender horizontalen Ablage von der Bahnebene (d.h. wachsenden vertikalen Emissionswinkel)
- abnehmender Strahlungsenergie

Über alle Winkel integriert beträgt der Anteil der senkrechten Komponente an der insgesamt abgestrahlten Energie der Synchrotronstrahlung etwa 12% [Jac65, S.484]. Eine Darstellung der an ELSA gemessenen Polarisation findet sich in Abbildung 3.5.

Divergenz: Der horizontale Winkel geht in die Gleichung 2.10 nur skalierend über das Raumwinkelelement mit ein und wird daher im Idealfall nur durch eine horizontale Blende bestimmt. Das scheinbare Fehlen einer horizontalen Divergenz beruht darauf, daß die horizontale Ebene von den sich auf einer Kreisbahn bewegenden Elektronen gleichmäßig ausgeleuchtet wird. Hierdurch ist unter jedem horizontalen Winkel die Gesamtheit aller horizontalen Divergenzen sichtbar und somit keine horizontale Richtung ausgezeichnet.

Eine solche vollständige Ausleuchtung liegt im vertikaler Richtung nicht vor. Vielmehr wird die vertikale Divergenz durch das Abstrahlverhalten bestimmt. Der kritische Winkel Ψ_c, unter den ein e-tel der unter $\Psi = 0$ abgestrahlten Intensität emittiert wird, ist hierbei für energiereiche Photonen gegeben durch [Jac65, S.486]:

$$\Psi_c \simeq \frac{1}{\gamma}\left(\frac{2E_c}{3E}\right)^{1/2} \qquad \text{für} E \gg 2E_c \tag{2.11}$$

Intensität: Die gesamte von einen Elektron emittierte Leistung $P_{tot/e}$ ergibt sich durch Integration von Gleichung 2.10 zu [Loh86, S.18]:

$$P_{tot/e} = \frac{2}{3}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{e^2c}{R^2}\right)\gamma^4 \tag{2.12}$$

Hieraus errechnet sich die insgesamt abgestrahlte Leistung $P_{tot/A}$ im Abhängigkeit vom Elektronenstrom I_{el} zu:

$$P_{tot/A} = \frac{I_{el}}{I_{e^-}} P_{tot/e} = \frac{2\pi R}{e\, v_e} P_{tot/e} I_{el} \simeq \frac{2\pi R}{e\, c} P_{tot/e} I_{el} = \frac{e}{3\epsilon_0\, R}\gamma^4 I_{el} \tag{2.13}$$

Die Intensität der Synchrotronstrahlung ist somit proportional zur vierten Potenz der Elektronenenergie, wohingegen sie *nur* linear vom Elektronenstrom abhängt.

Die bisherigen Betrachtungen gehen von einer festen Elektronenbahn aus. In einem realen Beschleuniger führen die Elektronen jedoch Betatronschwingungen um ihre Sollbahn aus. Eine feste Elektronenbahn existiert daher in diesen Sinne nicht. Vielmehr muß von einem Elektronenstrahl mit realer Ausdehnung ausgegangen werden. Hierbei kann man annehmen, daß die Ablagen der Elektronen von der Sollbahn und somit die Elektronendichte im Strahl ungefähr eine Gaußsche Normalverteilung aufweisen. Die Breite bzw. Höhe des Elektronenstrahls ist in diesen Fall proportional zu der Fläche der durch Orts- und Impulsablage der Elektronen aufgespannten Phasenraumellipse [Loh86].

Um die von einem realen Beschleuniger emittierte Synchrotronstrahlung berechnen zu können, muß Gleichung 2.10 über alle Elektronenbahnen integriert werden. Von entscheidendem Einfluß ist hierbei vor allem die vertikale Strahlausdehnung, da diese mit einer Veränderung des vertikalen Öffnungswinkels einhergeht und somit Einfluß auf die spektrale Verteilung und den Polarisationsgrad der beobachteten Synchrotronstrahlung hat. Impuls- und Positionsablage lassen sich zu einer effektiven Strahlhöhe zusammenfassen, deren halbe Halbwertsbreite im folgenden als r_{eff}bezeichnet wird [Pan91].

Auf die Synchrotronstrahlung, die durch eine in Höhe der Sollbahn angebrachte Blende transmittiert wird, läßt sich der Einfluß der realen Elektronenstrahlbreite qualitativ wie folgt

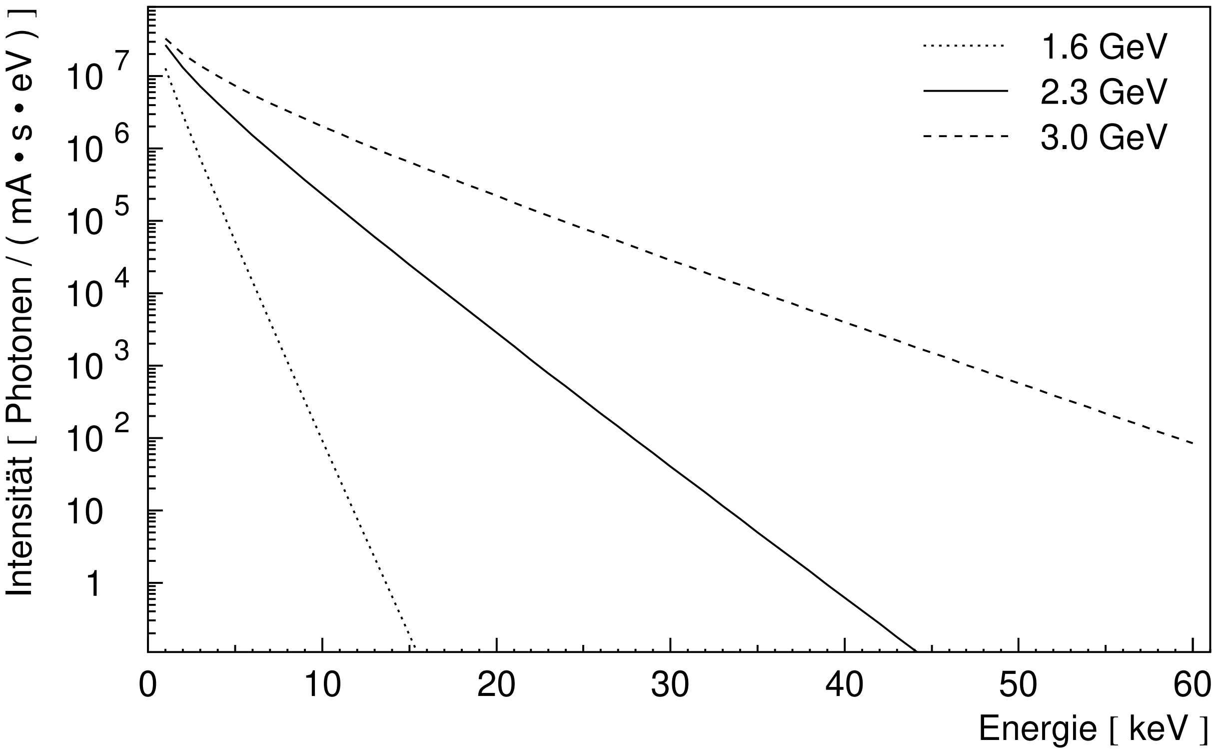


Abbildung 2.2: Intensität und spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung hinter einer $300 \times 300\,\mu m^2$ Blende im Abstand von $16.3\,m$ hinter dem Quellpunkt bei einem Elektronenbahnradius von $10.88\,m$ und einer effektiven Elektronenstrahlhöhe von $3.0\,mm$. Dargestellt ist die theoretische Anzahl der Photonen, die pro mA und s innerhalb eines Energiebereiches von einem eV bei den Elektronenenergien $1.6\,GeV$ (gepunktet) $2.3\,GeV$ (durchgezogen) und $3.0\,GeV$ (gestrichelt) durch die Blende transmittiert werden.

zusammenfassen:

mit wachsenden r_{eff} → sinkt der Anteil der höherenergetischen Röntgenstrahlung
→ nimmt der Polarisationsgrad ab
→ fällt die nachweisbare Intensität

Im Gegensatz zur vertikalen Strahlausdehnung hat die horizontale Strahlausdehnung keinen Einfluß auf die spektrale Verteilung der beobachteten Synchrotronstrahlung [Hei95]. Wohl aber wird bei einer Zunahme der horizontalen Strahlbreite der hinter einer Blende zu beobachtende horizontale Öffnungswinkel vergrößert. Hierdurch kommt es bei einem Mehr-Blendensystem, wie es die SYXRF im allgemeinen darstellt, zu einer Abnahme der nachweisbaren Intensität [Hein96].

Es ist hierbei zu beachten, daß die Elektronenstrahlbreite keine feste Größe darstellt, sondern außer von den Maschinen- und Betriebsparametern unter anderem auch von dem jeweiligen Elektronenstrom abhängt. So führen Strahl-Strahl-Instabilitäten bei höheren Elektronenströmen zu einer Zunahme der Elektronenstrahlbreiten. Hierdurch wiederum wird die Proportionalität der beobachtungsbaren Synchrotronstrahlungsintensität zum Elektronenstrom aufgehoben. Die

E_e [GeV]	γ	E_c [keV]	I_{tot} [$W/(mA \cdot s)$]	$\Psi_c(25.5\,keV)$ [μrad]	HWHM$_{nat.}(25.5\,keV)$ [μm]
1.6	3131.	0.84	53.28	47.2	640.
2.3	4500.	2.48	227.33	56.6	768.
2.7	5283.	4.01	431.84	61.3	832.
3.0	5870.	5.87	658.20	64.6	877.

Tabelle 2.1: Parameter der Synchrotronstrahlung an ELSA (Elektronenbahnradius $R = 10.88m$). Angegeben sind der Lorentzfaktor γ, die kritische Energie E_c, die über den gesamten Ring abgestrahlte Energie pro mA und s nach Gleichung 2.13, der kritische Winkel Ψ_c für $25.5\,keV$ Strahlungsenergie ($\Rightarrow$ Energie der Ag K-Kante) nach Gleichung 2.11 und die sich hieraus ergebende natürliche Strahlaufweitung HWHM$_{nat.}$ am Blendensystem des SYXRF Aufbaus (Abstand zum Quellpunkt $16.3\,m$).

Variation der vertikalen Strahlausdehnung erfordert dessen Überwachung während der Analyse, um so eine Bestimmung der spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung zu ermöglichen [Hei95]. Die hierzu eingesetzten Verfahren und apparativen Einrichtungen werden in Abschnitt 3.3 eingehend beschrieben.

Für die Maschinenparameter von ELSA (Krümmungsradius der Elektronenbahn im Dipolmagneten M$_8$ $R = 16.3\,m$, Elektronenenergie: $E_e = 1.6 - 3.0\,GeV$) ergeben sich für die Synchrotronstrahlung die in Tabelle 2.1 angegebenen Werte.

Die an ELSA vor 1998 beobachteten Elektronenstrahlbreiten wiesen bei einer Elektronenenergie von $2.3\,GeV$ effektive Elektronenstrahlhöhen zwischen r_{eff}= $1.3\,mm$ und r_{eff}= $5.0\,mm$ auf. Dank einer Ende 1997, Anfang 1998 durchgeführten Neujustage der Betriebsparameter der Beschleunigeranlage konnte die Strahlqualität deutlich gesteigert werden. So ließen sich mit den von uns verwendeten Anlagen zur Strahldiagnostik im März 1998 erstmals Elektronenstrahlbreiten nachweisen, die einen r_{eff}von weniger als $1\,mm$ besaßen (siehe Abschnitt 3.3.3).

Für die horizontale Strahlausdehnung ergaben im Frühjahr 1996 diesbezüglich durchgeführten Untersuchungen eine Breite von etwa $1.5\,mm$ [Hein96]. Neuere Analysen hierzu liegen zur Zeit noch nicht vor. Es ist aber zu vermuten, daß sich die Verbesserung der Strahlqualität, die sich in den deutlich geringeren vertikalen Strahlausdehnungen zeigt, auch positiv auf die horizontale Strahlbreite ausgewirkt haben sollte.

In Abbildung 2.2 ist die theoretische Intensität der Synchrotronstrahlung hinter einer $300 \times 300\,\mu m^2$ Blende bei einem r_{eff}von $3.0mm$ für die Elektronenenergien $1.6\,GeV$, $2.3\,GeV$ und $3.0\,GeV$ dargestellt. Eine ausführliche Darstellung der Einflüsse der Maschinenparameter auf die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung findet sich in [Hei95].

2.3 Die Streustrahlung

Die Streustrahlung umfaßt den Teil der Röntgenstrahlung, der beim Durchdringen der Materie abgelenkt wird. In dem für die SYXRF interessanten Energiebereich wird er maßgeblich durch die kohärente und inkohärente Streuung an den in den Atomen gebundenen Elektronen bestimmt. Bei der als Rayleigh Streuung bezeichneten, kohärente Streuung an den gebundenen Elektronen bleiben Phase und Energie der Strahlung erhalten. Ihr Querschnitt ist gegeben durch:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh.} = f^2(q,Z)\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Tho} = r_0^2 f^2(q,Z)(1-\sin^2\theta\cos^2\phi) \tag{2.14}$$

Die inkohärente Streuung, bei der sich die Phase und im Normalfall auch die Energie der Strahlung ändert, wird als *atomare* Comptonstreuung bezeichnet. Sie wird beschrieben durch:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{incoh.} = S(q,Z)\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{KN} = \frac{r_0^2}{4}S(q,Z)\left(\frac{E'}{E_0}\right)^2\left(\frac{E_0}{E'}+\frac{E'}{E_0}-2\sin^2\theta\cos^2\phi\right) \tag{2.15}$$

hierbei sind:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Tho} = r_0^2\cos^2\alpha \qquad \text{Thomson Streuquerschnitt} \tag{2.16}$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{KN} = \frac{r_0^2}{4}\left(\frac{E'}{E_0}\right)^2\left(\frac{E_0}{E'}+\frac{E'}{E_0}+4\cos^2\alpha-2\right) \qquad \text{Klein-Nishima Streuquerschnitt} \tag{2.17}$$

$$\frac{E_0}{E'} = 1+\frac{E_0}{m_0c^2}(1-\cos\theta) \qquad \text{relativer Energieübertrag} \tag{2.18}$$

$$q = \frac{\sin(\theta/2)}{\lambda} \qquad \text{Impulsübertrag des Photons} \tag{2.19}$$

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\cdot m_ec^2} \qquad \text{klassischer Elektronenradius} \tag{2.20}$$

mit:

$f(q,Z)$	Formfaktoren der kohärenten Streuung
$S(q,Z)$	Formfaktoren der inkohärenten Streuung
E_0	Energie des einfallenden Photons
E'	Energie des gestreuten Photons
α	Winkel zwischen den Polarisationsrichtungen der einfallenden und der gestreuten Strahlung
θ	Streuwinkel
ϕ	Winkel zwischen Streurichtung und Polarisations-Ebene
λ	Wellenlänge des einfallenden Photons

In der Polarisationsebene der einfallenden Strahlung ($\phi = 0, \pi$), ist die Intensität der gestreuten Strahlung minimal und geht senkrecht zur Strahlrichtung ($\theta = \frac{\pi}{2}$) gegen Null. Der hohe Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung bewirkt daher die Reduzierung des durch die Streustrahlung erzeugten Untergrundes bei Fluoreszenzmessungen, die in dem hierdurch bestimmten Raumwinkelelement durchgeführt werden.

Um die tatsächlich in ein Raumwinkelelement emittierte Streustrahlung bestimmen zu können, muß noch die Absorption sowohl der einfallenden primären Strahlung als auch die der gestreuten Strahlung mitberücksichtigt werden. Hierbei ist grundsätzlich zu unterscheiden, ob die Streustrahlung transmittiert oder reflektiert wird. Für ein ebenes Target homogener Zusammensetzung ergibt sich die in den durch θ und ϕ gegebene Raumwinkel an dem Targetelement j kohärent (bzw. inkohärent) gestreute Strahlung in Reflexionsrichtung zu:

$$I_{Str}(E_{out}, \theta, \phi) = I_0(E_{in}) \cdot c_j \cdot \sigma_{Str}(\theta, \phi, E_{in}, Z_j) \cdot \frac{1 - e^{-(\tilde{d}_{in}\mu(E_{in}) + \tilde{d}_{out}\mu(E_{out}))}}{\mu(E_{in}) + \frac{\tilde{d}_{out}}{\tilde{d}_{in}}\mu(E_{out})} \tag{2.21}$$

und in Transmissionsrichtung zu:

$$I_{Str}(E_{out}, \theta, \phi) = I_0(E_{in}) \cdot c_j \cdot \sigma_{Str}(\theta, \phi, E_{in}, Z_j) \cdot \frac{e^{-\tilde{d}_{out}\mu(E_{out})} - e^{-\tilde{d}_{in}\mu(E_{in})}}{\mu(E_{in}) - \frac{\tilde{d}_{out}}{\tilde{d}_{in}}\mu(E_{out})} \tag{2.22}$$

wobei:

$$\mu(E) = \textstyle\sum_i c_i \mu_i(E) \qquad \begin{array}{r} \text{Gesamter Absorptionsquerschnitt für} \\ \text{Röntgenstrahlung der Energie } E \end{array} \tag{2.23}$$

$$\tilde{d}_{in} = \frac{d}{|\sin\gamma_V \cdot \sin\gamma_H|} \qquad \begin{array}{r} \text{effektive Targetdicke in Richtung} \\ \text{der einfallenden Strahlung} \end{array} \tag{2.24}$$

$$\tilde{d}_{out} = \frac{d}{|f_x + f_y + f_z|} \qquad \begin{array}{r} \text{effektive Targetdicke in Richtung} \\ \text{der gestreuten Strahlung} \end{array} \tag{2.25}$$

$$\begin{array}{lcllllllll} f_x & = & \sin\gamma_V & \cdot & \sin\gamma_H & \cdot & \cos\theta & & \\ f_y & = & \sin\gamma_V & \cdot & \cos\gamma_H & \cdot & \sin\theta & \cdot & \cos\phi \\ f_z & = & \cos\gamma_V & \cdot & \sin\gamma_H & \cdot & \sin\theta & \cdot & \sin\phi \end{array}$$

dabei gilt:

$$f_x + f_y + f_z \begin{cases} > & 0 \Rightarrow \text{Reflexion} \\ < & 0 \Rightarrow \text{Transmission} \end{cases}$$

mit:

d	Targetdicke
$E_{in} = E_0$	Energie der einfallenden Strahlung
E_{out}	Energie der gestreuten Strahlung
c_j	Anteil des Elementes j an der Targetzusammensetzung
γ_V	Winkel der Targetoberfläche zur Polarisationsebene
γ_H	Winkel zwischen einfallenden Strahl und Targetoberfläche in der Polarisationsebene
$\sigma_{Str}(\theta, \phi, E_{in}, Z_j)$	totaler Wirkungsquerschnitt für kohärente ($\sigma_{Str} = \sigma_{coh}$) bzw. inkohärente ($\sigma_{Str} = \sigma_{inco}$) Streuung an den Elektronen des Targetelementes j

Die Gleichungen 2.21 und 2.22 müssen bei einen Vergleich mit experimentellen Meßergebnissen selbstverständlich noch um die Ansprechwahrscheinlichkeit $\varepsilon(E_{out})$ des verwendeten Detektors erweitert werden.

In den Abbildung 2.3 bis 2.12 sind Winkel und Energieverteilung für einige Streutargets, wie sie typischerweise bei der SYXRF auftreten, dargestellt. Als einfallende Intensität diente die durch eine $300 \times 300\,\mu m^2$ transmittierte Synchrotronstrahlung bei einer effektiven vertikalen Elektronenstrahlbreite von $r_{eff} = 3.0\,mm$ und einen integrierten Beschleunigerstrom von $1\,mAs$. Für die Berechnung der Streustrahlung wurde diese einfallende Intensität durch die für das jeweilige Target üblichen Absorber zusätzlich aufgehärtet und abgeschwächt.

Die dargestellten Winkelverteilungen geben die relative Intensität der unter dem entsprechenden Raumwinkel in einen Energiebereich von 1 bis $40\,keV$ gestreuten Strahlung in logarithmischer Darstellung in Polarkoordinaten an. Der Streuwinkel ist radial aufgetragen. Die Vorwärtsstreuung liegt hierbei im Zentrum der jeweiligen Darstellung. Der Winkel ϕ zwischen Bahnebene des Beschleunigers und Streurichtung wurde dem Winkelparameter der Polarkoordinaten zugeordnet. Die Bahnebene des Beschleunigers verläuft in dieser Darstellung von links vorne nach rechts hinten.[3]

In den nebenstehenden Energieverteilungen sind die für ausgewählte Streuwinkel θ und Winkel zur Beschleunigerbahnebene ϕ absoluten Intensitäten der Streustrahlungen in Abhängigkeit von deren Energie dargestellt. Die angegebenen Intensitäten sind hierbei auf einen Raumwinkel von $1\,msr$ und einen Energiebereich von $100\,eV$ normiert. Zum Vergleich ist die jeweils

---

[3] Bei der Berechnung der Streustrahlung wurde das jeweilige Raumwinkelelement in 100 Einzelelemente aufgeteilt, für die jeweils die Streuwahrscheinlichkeit und Absorptionskorrektur getrennt berechnet wurden. Die Streuwinkel θ und ϕ wurden in 5° Schritten variiert. Bei der Kaptonfolie sind aufgrund der vergleichsweise geringen Absorption und des Neigungswinkels zur Bahnebene die Streuwinkel mit geringer Ablage zum Targetwinkel besonders kritisch. Dies beruht auf den Sachverhalt, daß für unterschiedliche Streuwinkel θ die minimale Ablage zur Targetoberfläche aufgrund des diskret gewählten Winkels ϕ unterschiedlich stark ausfällt. Als Folge ergeben sich in den Fällen, bei denen die Ablage des Streuwinkels von der Targetoberfläche besonders gering ist, auch besonders hohe Absorptionskorrekturen. Dies zeigen sich in den Darstellung der Winkelverteilung der Streustrahlung als *herausstehende* Zacken geringer Intensität (vgl. Abbildung 2.6). Da hierdurch die eigentliche Struktur der Streuverteilung an Deutlichkeit verliert, wurde diesem Effekt durch die Wahl eines verhältnismäßig großen Raumwinkelelements von $5.0\,msr$ für die Berechnung der Winkelverteilung der Streustrahlung an der Kaptonfolie entgegengewirkt. Da bei den beiden anderen Streutargets dieser Effekt aufgrund der gewählten Geometrie (Alu-Absorber) oder der vernachlässigbaren Transmission (Silberlegierung) nicht von Bedeutung ist, wurden deren Streuwinkelverteilungen für äußerst kleinen Raumwinkel von lediglich $0.63\,\mu sr$ berechnet.

am Targetort nach der entsprechenden Absorberkorrektur vorliegende primäre Intensität mit eingetragen.

Die an einem 1 mm Aluminiumabsorber (Zusammensetzung: 99.7% Al, 0.3% Fe) auftretende kohärente und inkohärente Streustrahlung ist in den Abbildungen 2.3 und 2.4 dargestellt. Der Absorber ist senkrecht zur Bahnebene des Beschleunigers und zur einfallenden Strahlung angebracht und dient bei SYXRF-Analysen zur Aufhärtung der anregenden Strahlung (siehe Abschnitt 3.2.2). Bei den absorbierenden Elementen, die diesem Absorber vorgelagert sind, handelt es sich um ein 100 μm Berylliumfenster, das das Hochvakuum des Beschleunigers abschließt, ein den Eintrittspunkt in den SYXRF-Aufbau darstellendes 200 μm Aluminiumfenster (99.5% Al, 0.5% Fe), zwei Vakuumfenstern aus je 25μm dicker Kaptonfolie[4] (69.1% C, 21.0% O, 7.3% N, 2.6% H), und einer Luftstrecke von 50.5 cm bei Normaldruck. Auffällig ist die Aufhärtung der Streustrahlung gegenüber der primär einfallenden Strahlung. Insbesondere bei Streuung in Transmissionsrichtung ($\theta = 30^o$ und $\theta = 60^o$) werden die niederenergetischen Anteile der Strahlung durch Absorption sowohl der einfallenden als auch der gestreuten Strahlung stark unterdrückt. Dahingegen sind die Absorptionseffekte in Reflexionsrichtung weniger stark ausgeprägt. So sind die Intensitäten der senkrecht zur Beschleunigerebene gestreuten Strahlung für die Streuwinkel $\theta = 120^o$ und $\theta = 150^o$ annähernd identisch, wohingegen sie aufgrund der längeren Wegstrecke im Target bei $\theta = 60^o$ doch deutlich unter denen bei $\theta = 30^o$ liegen. Erst für die Streuung in der Elektronenbahnebene ($\phi = 0^o$) ist aufgrund der Polarisation ein Intensitätsunterschied für die in Reflexionsrichtung gestreute Strahlung erkennbar. Auffällig ist zudem, daß trotz der stärkeren Absorption die Intensität der gesamten Streustrahlung in Vorwärtsrichtung stark dominiert (siehe hierzu auch Abbildung 2.13).

In den Abbildungen 2.5 und 2.6 sind die Winkel und Energieverteilungen der an einer 123 μm Kaptonfolie gestreuten Intensitäten der parallel polarisierten und in den Abbildungen 2.7 und 2.8 die der senkrecht polarisierten Komponente der Synchrotronstrahlung aufgetragen. Die Intensitäten der kohärenten und inkohärenten Streustrahlung sind hierbei getrennt, aber in jeweils gleichen Skalierung dargestellt. Die sich hieraus ergebende insgesamt gestreute Strahlung der parallel und senkrecht polarisierten Komponente sind in den Abbildungen 2.9 und 2.10 gezeigt. Die Kaptonfolie steht senkrecht in der Beschleunigerbahnebene und besitzt zu ihr einen Neigungswinkel von 45°. Bei SYXRF-Analysen ist ein derartiges Streutarget für die Strahldiagnostik im Gebrauch (siehe Abschnitt 3.3.2). Als zusätzliche absorbierende Elemente im einfallenden Strahl kommen zu den oben beschriebenen, dem Absorber vorgelagerten Komponenten (100 μm Beryllium, 200μm Aluminiumfenster, 50μm Kapton, und 50.5cm Luft) noch der 1mm dicke Aluminiumabsorber selbst und eine zusätzliche Luftstrecke von 26.5 cm hinzu. Die Unterdrückung der unter 90° im Falle der parallel polarisierten Komponente horizontal ($\phi = 0^0$) und im Falle der senkrecht polarisierten vertikal ($\phi = 90^0$) gestreuten Intensität tritt in den Darstellungen der Winkelverteilung deutlich hervor. Diese ist hierbei für die kohärente Strahlung stärker ausgeprägt als für die inkohärente. Auffällig ist zudem, die durch die Geometrie bedingte höhere Absorption der gestreuten Strahlung bei Streuwinkeln mit nur geringer Ablage von der Targetoberfläche. Sie zeigt sich als *Einschnitt* in den Winkelverteilungen. Verglichen mit den beiden

---

[4] Kapton ist ein von der Firma DuPont vertriebener Kunststoff ($H_{10}C_{22}N_2 0_5$; $\rho = 1.47\ g/cm^3$), der sich aufgrund seiner hohen Festigkeit und Strahlunsresistenz sowie seiner Temperaturunanfälligkeit besonders gut als Fenstermaterial für Röntgenstrahlung eignet.

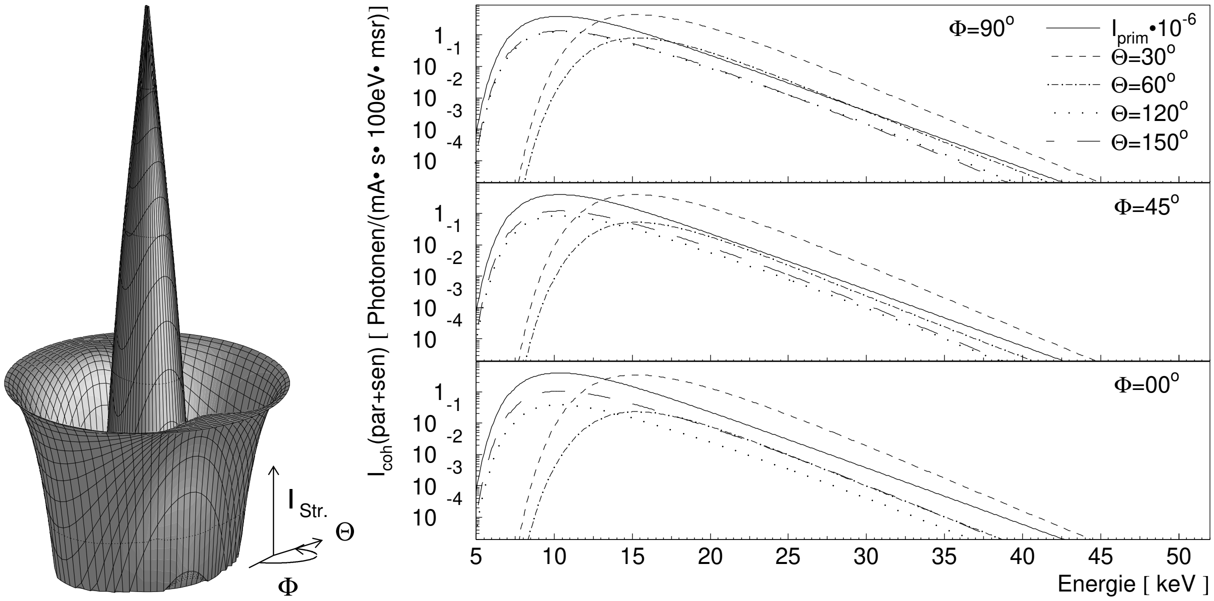


Abbildung 2.3: Logarithmische Darstellung von Winkel- und Energieverteilung der an einem 1 mm Aluminiumabsorber (99.7% Al, 0.3% Fe; unter $\gamma_V = \gamma_H = 90^o$) kohärent gestreuten Intensität der einfallenden Synchrotronstrahlung (siehe Text S.15).

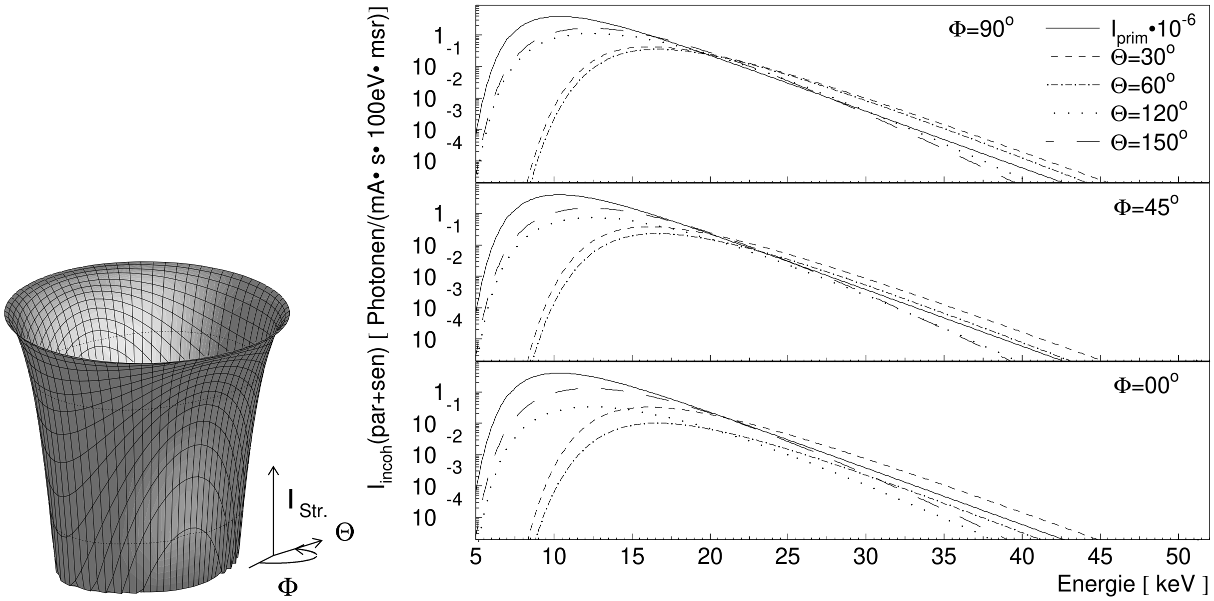


Abbildung 2.4: Logarithmische Darstellung von Winkel- und Energieverteilung der an einem 1 mm Aluminiumabsorber (99.7% Al, 0.3% Fe; unter $\gamma_V = \gamma_H = 90^o$) inkohärent gestreuten Intensität der einfallenden Synchrotronstrahlung (siehe Text S.15).

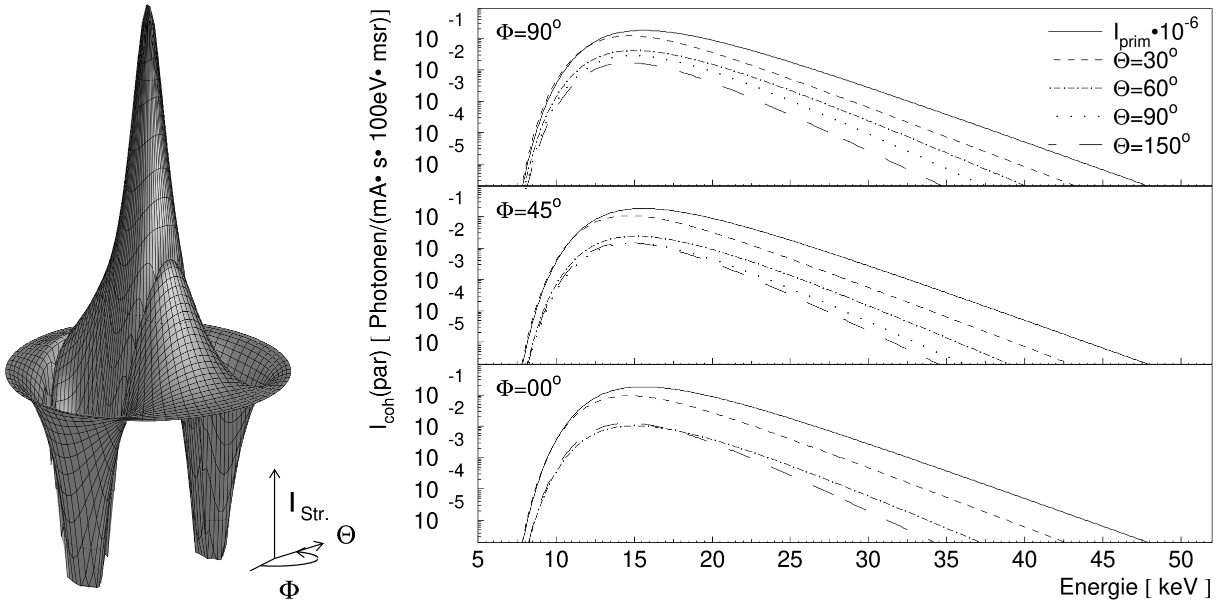


Abbildung 2.5: Logarithmische Darstellung von Winkel- und Energieverteilung der an 123 μm Kapton (69.1% C, 21.0% O, 7.3% N, 2.6% H; unter $\gamma_V = 45^o$, $\gamma_H = 90^o$) kohärent gestreuten Intensität der parallel polarisierten Komponente der einfallenden Synchrotronstrahlung (siehe Text S. 15).

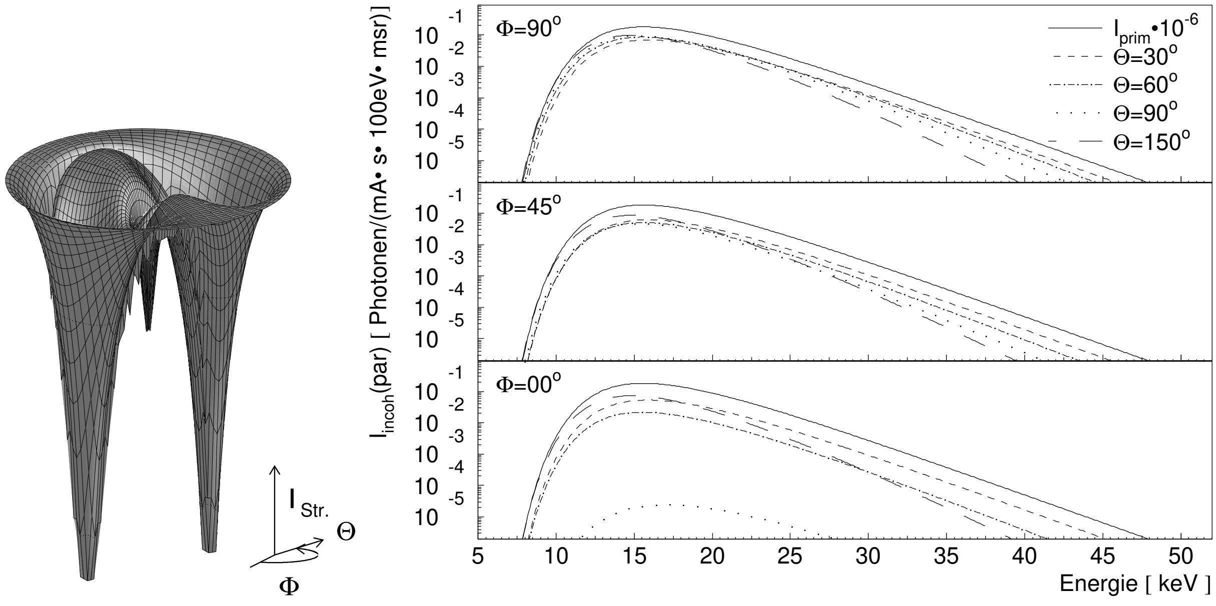


Abbildung 2.6: Logarithmische Darstellung von Winkel- und Energieverteilung der an 123 μm Kapton (69.1% C, 21.0% O, 7.3% N, 2.6% H; unter $\gamma_V = 45^o$, $\gamma_H = 90^o$) inkohärent gestreuten Intensität der parallel polarisierten Komponente der einfallenden Synchrotronstrahlung (siehe Text S. 15).

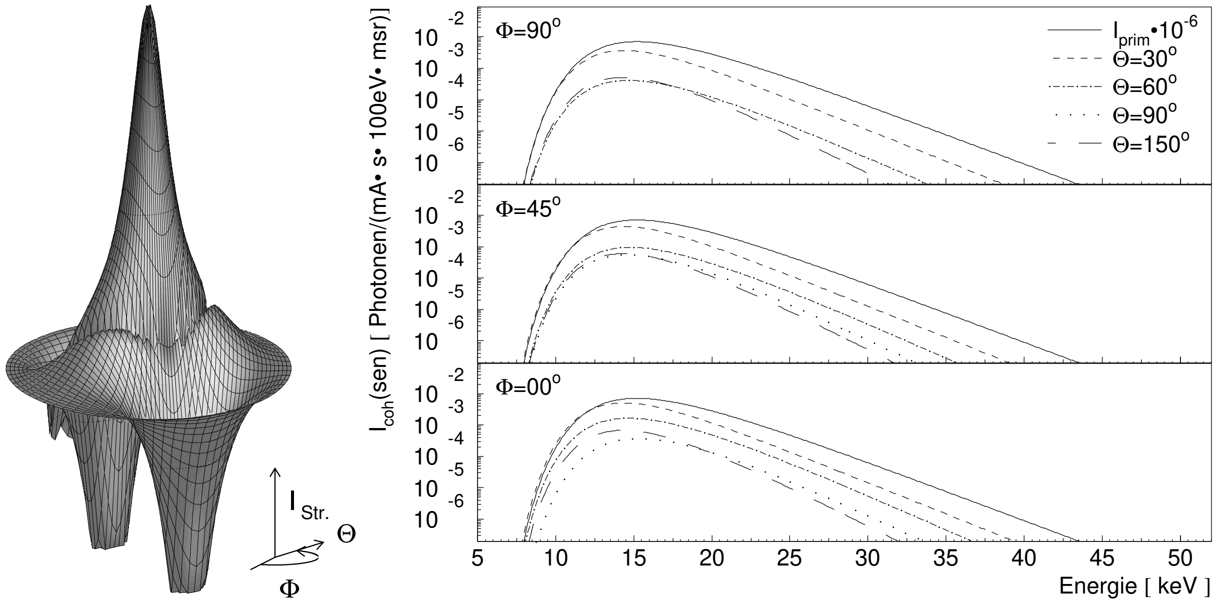


Abbildung 2.7: Logarithmische Darstellung von Winkel- und Energieverteilung der an 123 μm Kapton (69.1% C, 21.0% O, 7.3% N, 2.6% H; unter $\gamma_V = 45^o$, $\gamma_H = 90^o$) kohärent gestreuten Intensität der senkrecht polarisierten Komponente der einfallenden Synchrotronstrahlung (siehe Text S. 15).

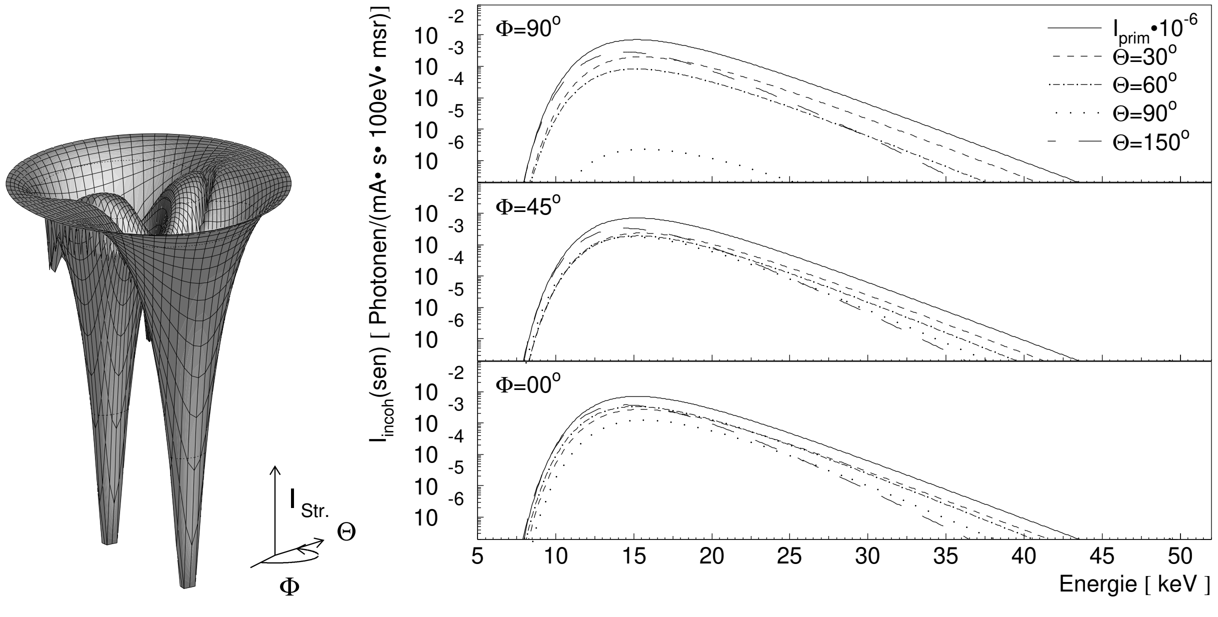


Abbildung 2.8: Logarithmische Darstellung von Winkel- und Energieverteilung der an 123 μm Kapton (69.1% C, 21.0% O, 7.3% N, 2.6% H; unter $\gamma_V = 45^o$, $\gamma_H = 90^o$) inkohärent gestreuten Intensität der senkrecht polarisierten Komponente der einfallenden Synchrotronstrahlung (siehe Text S. 15).

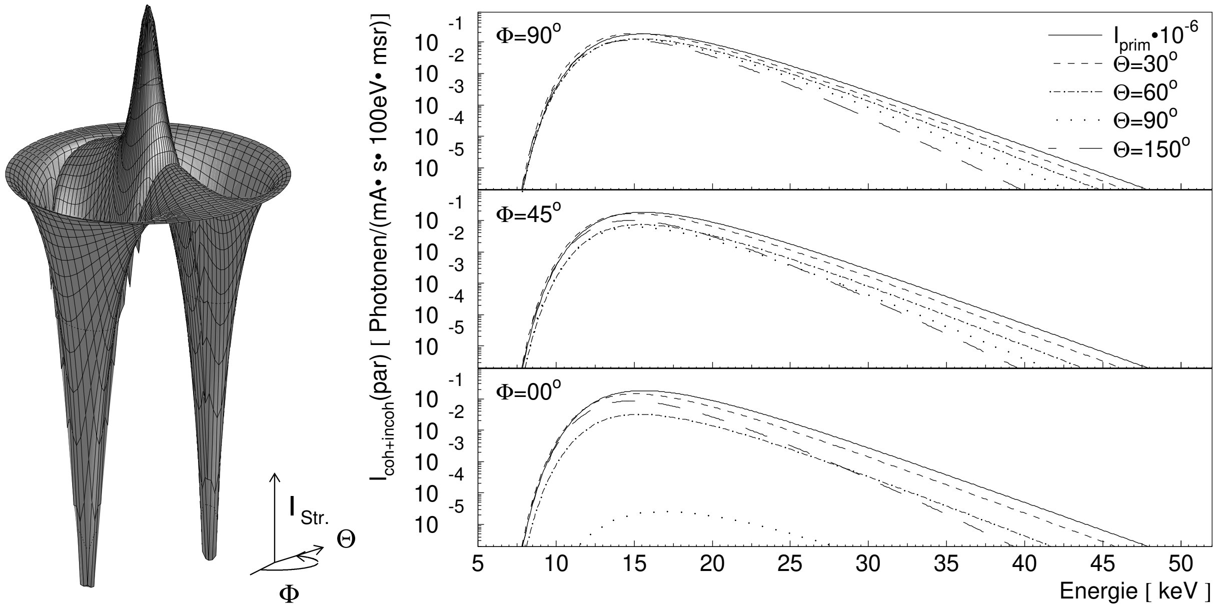


Abbildung 2.9: Logarithmische Darstellung von Winkel- und Energieverteilung der an $123\,\mu m$ Kapton ($69.1\%\,C$, $21.0\%\,O$, $7.3\%\,N$, $2.6\%\,H$; unter $\gamma_V = 45^o$, $\gamma_H = 90^o$) insgesamt gestreuten Intensität der parallel polarisierten Komponente der einfallenden Synchrotronstrahlung (siehe Text S. 15).

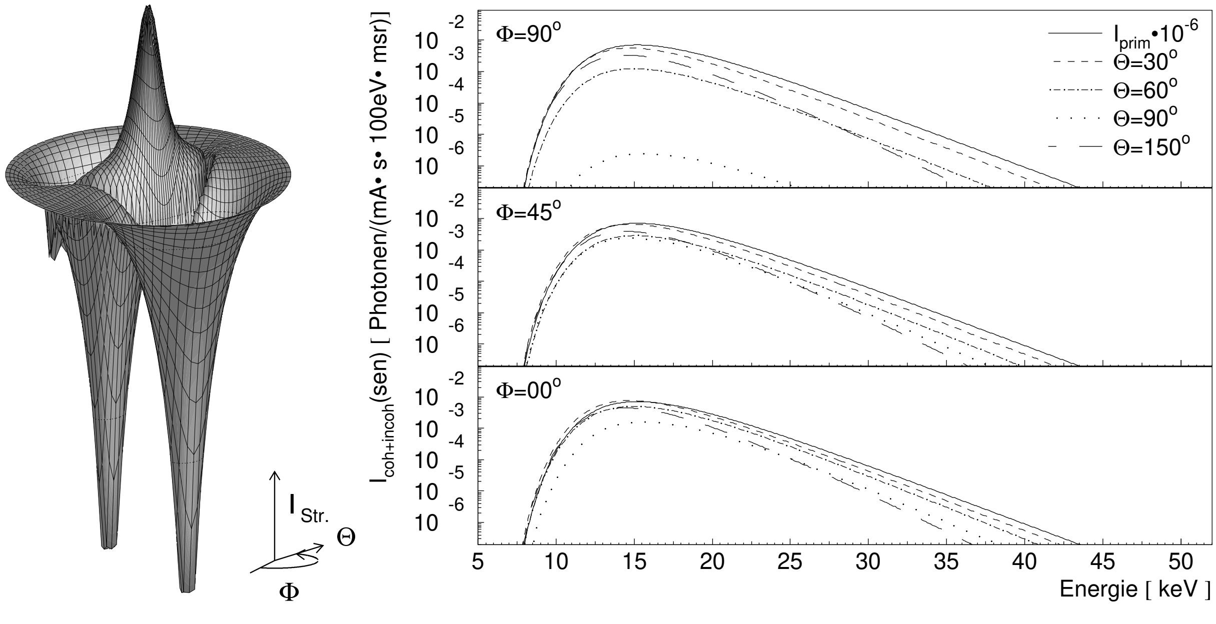


Abbildung 2.10: Logarithmische Darstellung von Winkel- und Energieverteilung der an $123\,\mu m$ Kapton ($69.1\%\,C$, $21.0\%\,O$, $7.3\%\,N$, $2.6\%\,H$; unter $\gamma_V = 45^o$, $\gamma_H = 90^o$) insgesamt gestreuten Intensität der senkrecht polarisierten Komponente der einfallenden Synchrotronstrahlung (siehe Text S. 15).

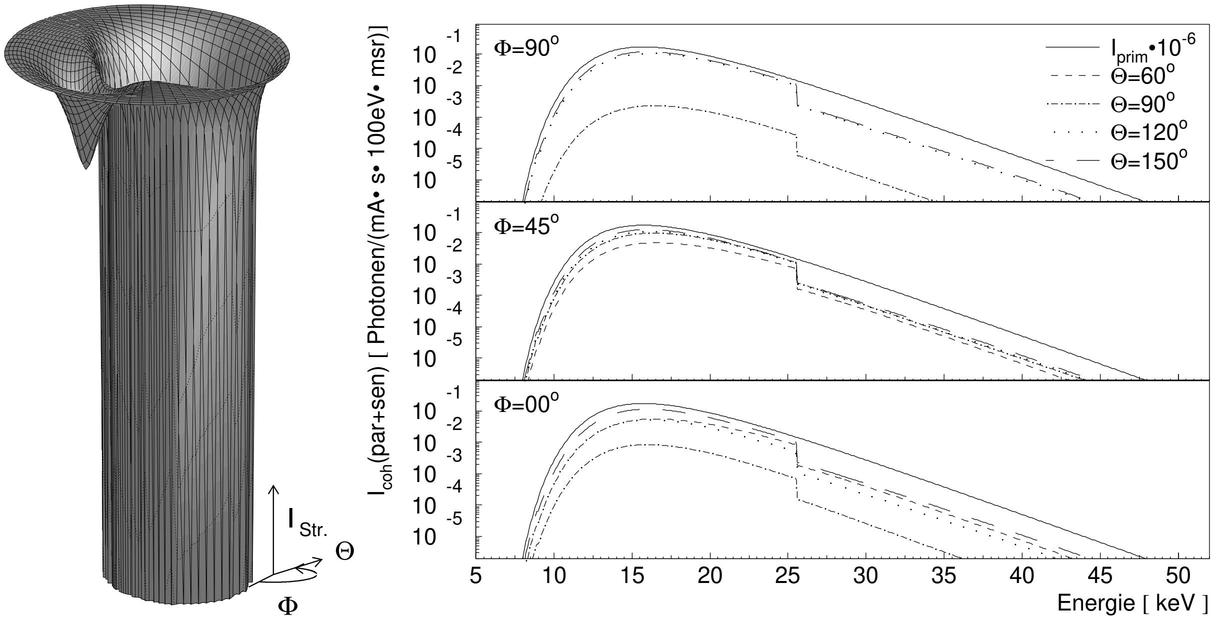


Abbildung 2.11: Logarithmische Darstellung von Winkel- und Energieverteilung der an einer Silberlegierung (80.0% Ag, 20.0% Cu; unter $\gamma_V = 90^o$, $\gamma_H = 45^o$) kohärent gestreuten Intensität der einfallenden Synchrotronstrahlung (siehe Text S. 21).

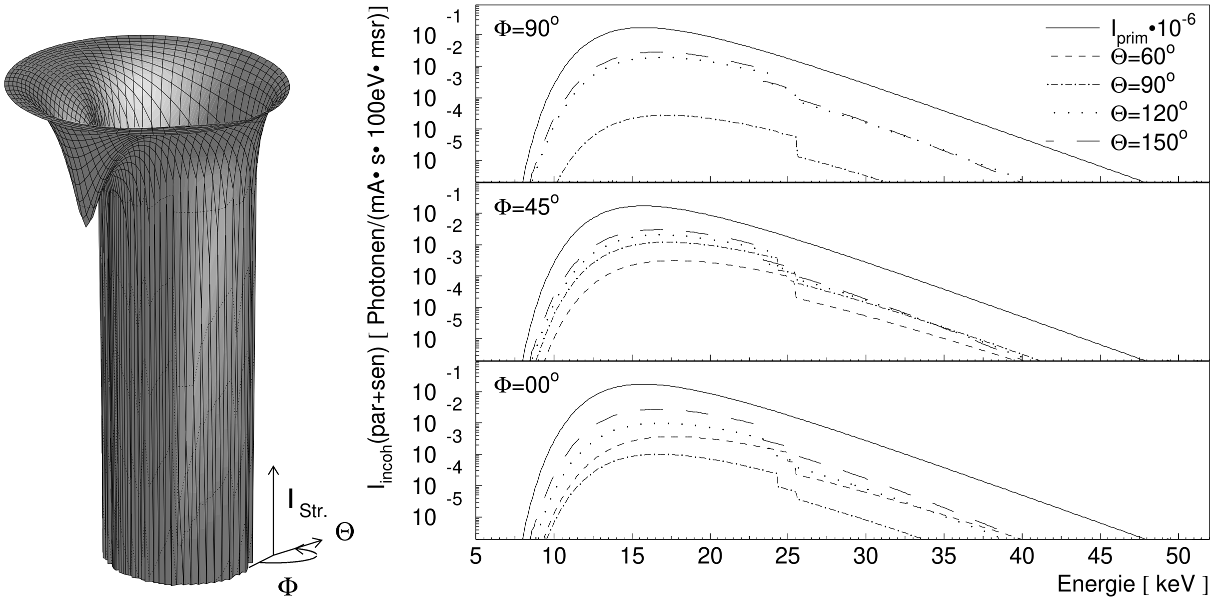


Abbildung 2.12: Logarithmische Darstellung von Winkel- und Energieverteilung der an einer Silberlegierung (80.0%Ag, 20.0%Cu; unter $\gamma_V = 90^o$, $\gamma_H = 45^o$) inkohärent gestreuten Intensität der einfallenden Synchrotronstrahlung (siehe Text S. 21).

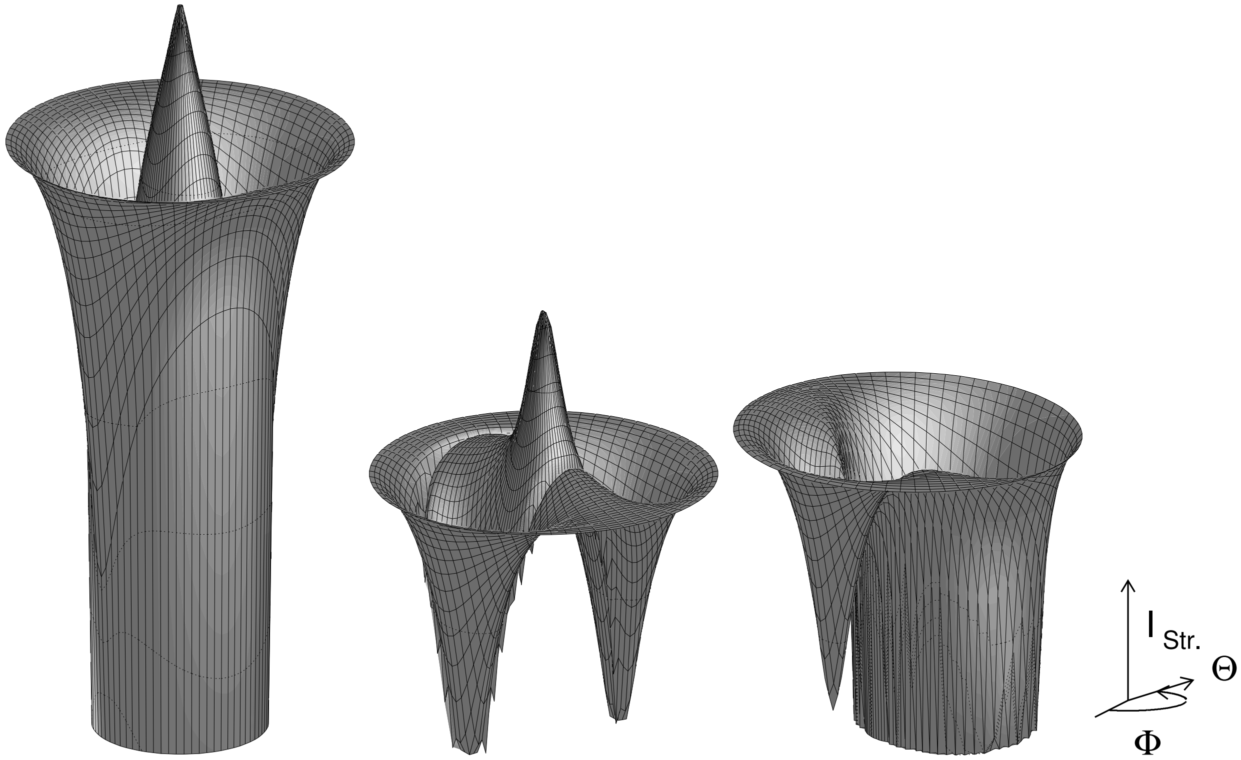


Abbildung 2.13: Logarithmische Darstellung der Winkelverteilung der gesamten Streustrahlungsintensität im Energiebereich zwischen 1 und 40 keV. Aufgetragen ist die Summe aus kohärent und inkohärent gestreuter Intensität der Synchrotronstrahlung für die folgenden Targets: 1 mm Aluminiumabsorber (99.7% Al, 0.3% Fe; $\gamma_V = \gamma_H = 90^o$; links); 123 μm Kapton-Streufolie (69.1% C, 21.0% O, 7.3% N, 2.6% H; $\gamma_V = 45^o$, $\gamma_H = 90^o$; mitte); 1 mm dicke Silberlegierung (80.0% Ag, 20.0% Cu; $\gamma_V = 90^o$, $\gamma_H = 45^o$; rechts). Die Berechnung der jeweils einfallenden Strahlung erfolgte unter Berücksichtigung der Absorber, die der jeweiligen Targetposition typischerweise vorgelagert sind (siehe Text). Alle Winkelverteilungen sind auf gleiche Intensität der primären (d.h. nicht aufgehärteten) Synchrotronstrahlung und identische Raumwinkelelemente normiert.

anderen Streutargets weist die an der Kaptonfolie gestreute Intensität den höchsten Anteil an inkohärent gestreuter Strahlung auf. Dies ist im Falle des Aluminiumabsorbers auf die bei der Streuung am Kapton deutlich härtere primäre Strahlung und im Falle der Silberlegierung auf die niedrigeren Ordnungszahlen des Targetmaterials zurückzuführen. Bei der Winkelverteilung der inkohärent gestreuten Strahlung tritt die Unterdrückung der unter kleinen Winkeln gestreuten Strahlung deutlich hervor, wohingegen im kohärenten Falle die Vorwärtsstreuung stark dominiert. Aufgrund der (mit Ausnahme der nahe entlang der Targetoberfläche gestreuten Strahlung) geringen Absorption im Targetmaterial läßt sich kein deutlicher Unterschied zwischen der reflektierend und transmittierend gestreuten Strahlung ausmachen.

In den Abbildungen 2.11 und 2.12 schließlich sind Winkel und Energieverteilung der Streustrahlung dargestellt, wie sie bei einer Fluoreszenzanalyse am Targetort auftreten. Als Target

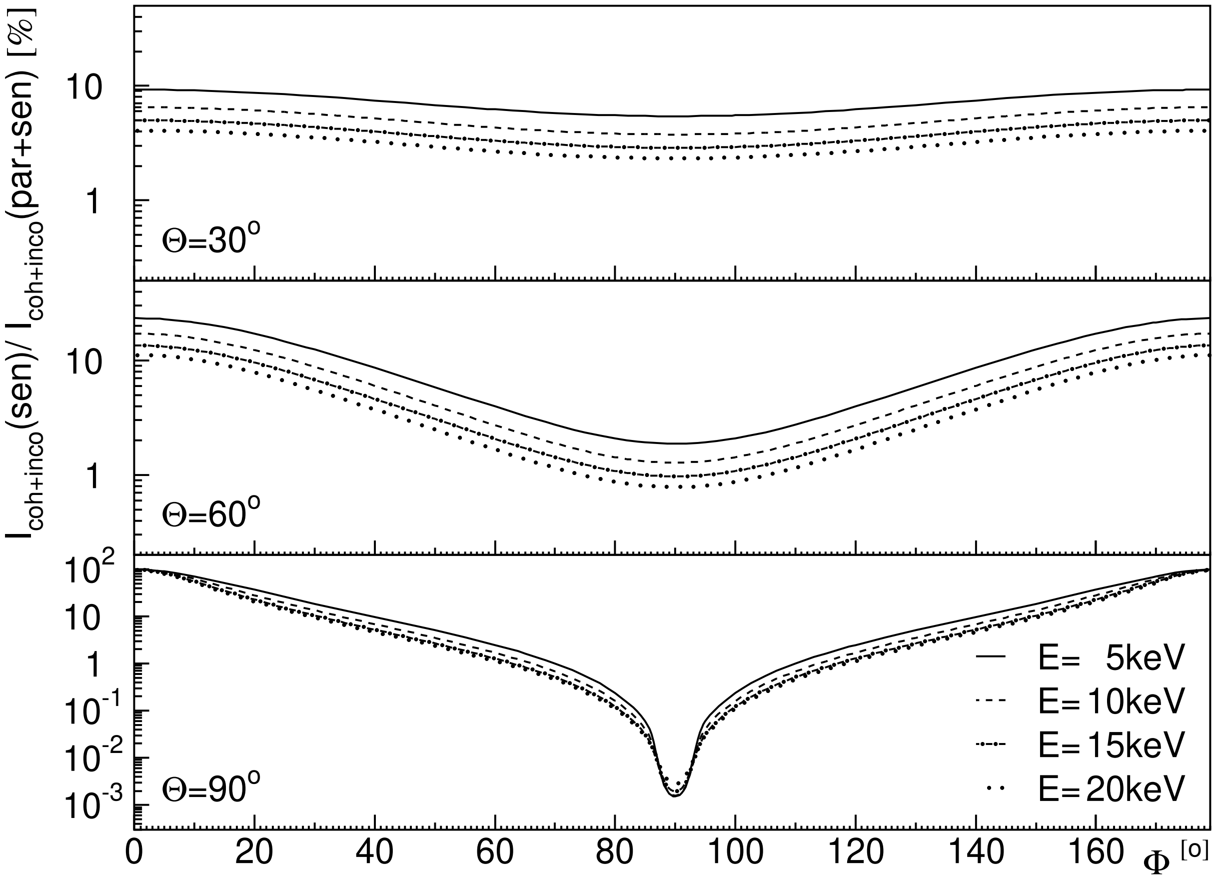


Abbildung 2.14: Anteil der senkrecht polarisierten Komponente der Synchrotronstrahlung an der Streustrahlung in Abhängigkeit vom Winkel ϕ zwischen Streurichtung Beschleunigerbahnebene für ausgewählte Strahlungsenergien und Streuwinkel θ.

wurde eine 1 mm dicke Silberlegierung (Zusammensetzung: 80% Ag, 20% Cu) gewählt (vgl. Abbildung 2.1). Das Target steht hierbei senkrecht zur Bahnebene und ist um den Winkel $\gamma_H = 45^o$ zur Strahlrichtung gekippt. Als zusätzliche Absorber kommen bei der Berechnung der primären Intensität zu denen, die dem Kapton-Streutarget vorgelagert sind (100 μm Beryllium, 200 μm Aluminiumfenster, 1 mm Aluminiumabsorber, 50 μm Kapton, und 77.0 cm Luft), die Dicke der Kapton-Streufolie in Strahlrichtung (174 μm) und eine weitere Luftstrecke von 46 cm hinzu. Aufgrund der hohen Absorption im Target tritt keine Streuung in Transmissionsrichtung auf.[5] Bedingt durch die hohen Ordnungszahlen des Targetmaterials überwiegt die kohärente Streuung. Das Intensitätesminimum der Streustrahlung unter 90° in der Beschleunigerbahnebene tritt in den Winkelverteilungen deutlich hervor und markiert den Punkt, an den bei SYXRF Analysen die Fluoreszenzstrahlung nachgewiesen wird. In den Energieverteilungen der kohärent gestreuten Strahlung fällt der Intensitätseinbruch auf, der durch die Absorption der einfallen-

---

[5] In den Winkelverteilungen äußert sich dies in der säulenartige Struktur im hinteren rechten Bereich der Darstellung.

den und gestreuten Strahlung an der Absorptionskante des Silbers bei 25.52 keV stattfindet. Bei der inkohärent gestreuten Intensität teilt sich dieser Intensitätseinbruch in zwei *Stufen* auf. Hierbei markiert die Stufe an der Silberabsorptionskante die Absorption der gestreuten Strahlung. Die um den Energieverlust bei der inkohärenten Streuung zu niedrigeren Energien hin verschobene Stufe hingegen beruht auf der Absorption der einfallenden Strahlung. Aufgrund der unterschiedlichen Weglängen der einfallenden und gestreuten Strahlung, ist die jeweilige Absorption der Strahlung unterschiedlich stark. Das Größenverhältnis der beiden *Stufen* bei der inkohärenten Streuung fällt daher unterschiedlich aus. So dominiert bei einem Streuwinkel von $\theta = 150^o$ eindeutig die Absorption der einfallenden Strahlung. Dahingegen ist die Absorption bei einem Winkel von $\theta = 90^o$ bei Streuung in der Beschleunigerbahnebene für einfallende und gestreute Strahlung gleich stark. Mit wachsender Ablage von der Bahnebene nimmt in diesem Fall die Absorption der gestreuten Strahlung zu.

Eine Gegenüberstellung der gesamten gestreuten Intensität für die einzelnen Streutargets findet sich in Abbildung 2.13. Hierbei sind die Winkelverteilungen zueinander auf gleiche Synchrotronstrahlungsintensitäten und Raumwinkelelemente normiert. Aufgrund des hohen Polarisationsgrades der Synchrotronstrahlung[6] entspricht hierbei die Winkelverteilung der insgesamt an der Kaptonfolie gestreuten Intensität weitgehend der gestreuten parallelen Intensität in Abbildung 2.9.

Der Anteil der senkrecht polarisierten Komponente der Synchrotronstrahlung an der insgesamt gestreuten Intensität ist in Abbildung 2.14 gegeben. Der Darstellung liegt dieselbe Synchrotronstrahlung zugrunde wie den vorangegangenen Winkel und Energieverteilungen (Abbildung 2.3 bis 2.13, S.14–21). In den Bereichen, in denen die Streustrahlungsintensität weitgehend von der Polarisation unabhängig ist, also bei Streuwinkeln um $\theta = 0^o$ und $\theta = 180^o$, entspricht der Anteil der senkrecht polarisierten Komponente an der Streustrahlung weitgehend dessen Anteil an der Synchrotronstrahlung selbst. Er beträgt somit in diesen Fällen weniger als 10%. Von Bedeutung ist die senkrechte Komponente daher nur in dem Bereich, in dem die Streuung der parallelen Komponente unterdrückt wird (siehe Abschnitt 3.1.2).

---

[6] Bei der zur Berechnung der Streustrahlungsverteilung angenommenen spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung liegt der Polarisationsgrad zwischen 0.80 für 1 keV und 0.98 für 60 keV. (siehe auch Abschnitt 3.1.2)

Kapitel 3

Experimentelle Realisierung der SYXRF an ELSA

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen erfolgten am Bonner Elektronen Speicherring ELSA. Der hierbei verwendete Aufbau zur Röntgenfluoreszenzanalyse befindet sich am Ende des Strahlrohres BN1 im Synchrotronstrahlungslabor des Physikalischen Instituts. Eine schematische Darstellung des SYXRF-Aufbaues, wie er für die im Kapitel 4 beschriebenen Analysen verwendet wurde, ist in Abbildung 3.1 gegeben. Der für die SYXRF verwendete Meßaufbau umfaßt im wesentlichen die folgenden Hauptkomponenten:

- Einrichtungen zur *Strahlführung* [1] und *Strahlformung*,
- apparative Komponenten zur *Strahldiagnostik* und *Intensitätsbestimmung*,
- die *Targethalterung* und *Justage*, sowie
- die zum Nachweis der emittierten Fluoreszenzstrahlung notwendigen *Detektoren*

Obgleich sie im eigentlichen Sinne nicht zum experimentellen Aufbau der SYXRF gezählt werden kann, ist natürlich

- die *Strahlungsquelle* (d.h. ELSA)

für die experimentelle Realisierung von fundamentaler Bedeutung.
Weitere Komponenten, auf die allerdings im folgenden nicht näher eingegangen werden soll, umfassen

- Einrichtungen und Abschirmungen, die den *Strahlenschutz* dienen, sowie
- die zur *Meßsteuerung* und *Datenaufnahme* notwendigen Hard und Softwarekomponenten

Eine ausführliche Beschäftigung mit den zuvor genannten Komponenten des Aufbaus ist Gegenstand dieses Kapitels.

---

[1] Der Begriff Strahlführung ist in diesem Sinne nicht ganz zutreffend, da sich die Röntgenstrahlung ja nicht wie etwa ein Elektronenstrahl durch künstliche äußere Felder experimentell beeinflussen läßt. Gemeint sind vielmehr die apparativ notwendigen Einrichtungen, die der Abschirmung der Strahlung und der Aufrechterhaltung des Vakuums in weiten Teilen des Strahlenganges dienen.

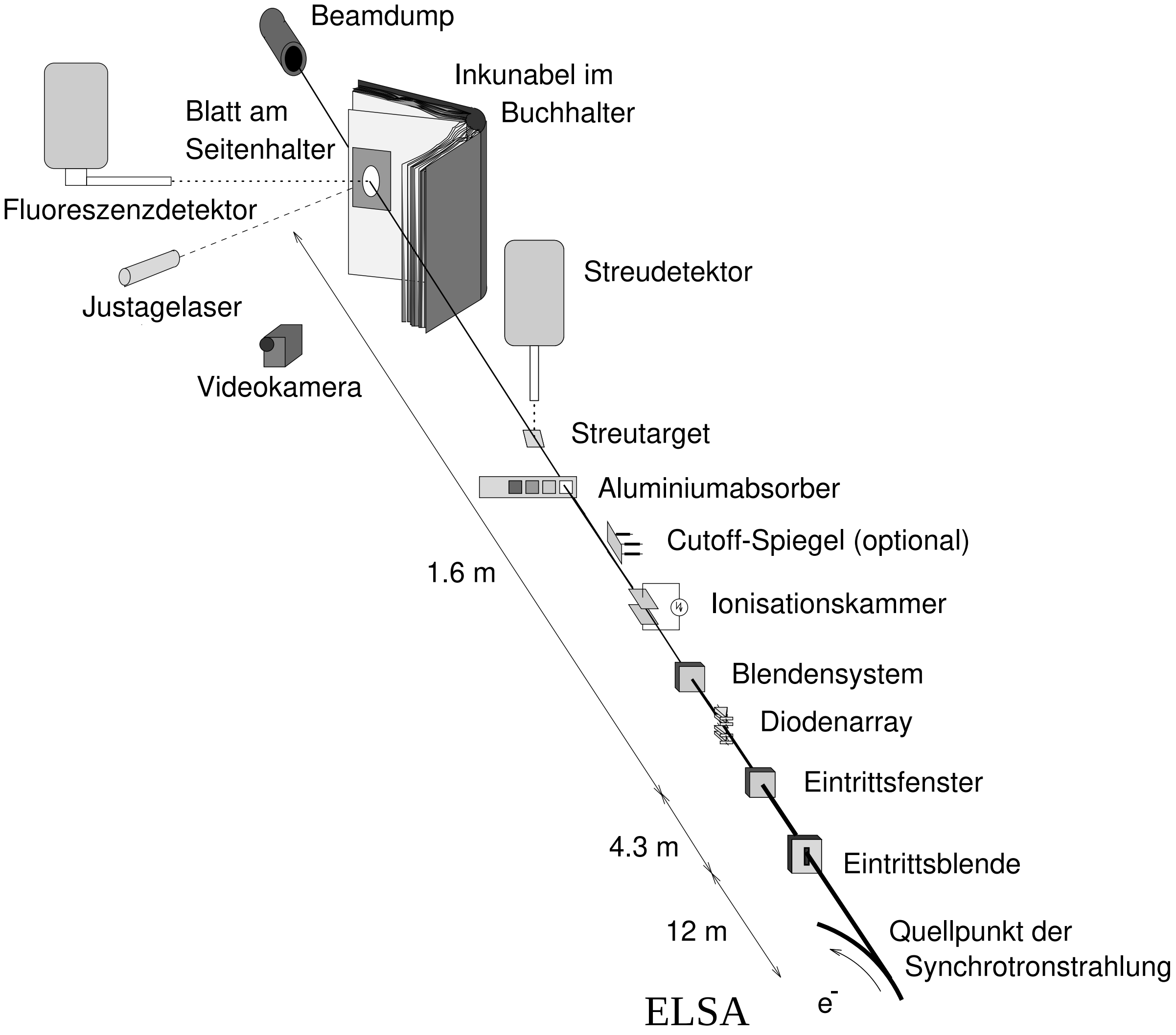


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des SYXRF-Aufbaus an ELSA. Die im Dipolmagneten erzeugte Synchrotronstrahlung durchläuft eine $1\,mm \times\ 1\,cm$ Eintrittsblende und tritt durch ein $200\,\mu m$ dickes Aluminium Fenster in den eigentlichen SYXRF-Aufbau ein. Die durch sie in der zu analysierende Probe (in diesem Fall eine Stelle auf einem Blatt einer Inkunabel[3]) induzierte Röntgenfluoreszenzstrahlung wird mit einem Halbleiterdetektor nachgewiesen. Ein Justagelaser und eine Videokamera dienen zur Justage, Targetüberwachung und Archivierung. Die Komponenten zwischen Target und Eintrittsfenster sind für die Strahl-Formung und Diagnostik von Bedeutung und werden in den Abschnitten 3.3 und 3.2 eingehend beschrieben.

---

[3] Inkunabeln bezeichnen die frühen Druckwerke des 15. Jahrhunderts

3.1 ELSA als Synchrotronstrahlungsquelle

Der Speicherring ELSA ist vorrangig als Elektronenquelle für die Mittelenergiephysik bei einer maximalen Elektronenenergie von $3.5\,GeV$ ausgelegt, kann aber auch in einem gesonderten Modus als Synchrotronstrahlungsquelle betrieben werden. Die maximale bislang im Synchrotronstrahlungsbetrieb erreichte Elektronenenergien beträgt $3\,GeV$, wobei Synchrotronstrahlung bei Elektronenenergien von $2.3\,GeV$ und (seltener) $2.7\,GeV$ standardmäßig angeboten wird. Die hierbei verwendeten Elektronenströme liegen zwischen 15 und $75\,mA$. Die Speicherdauer beträgt abhängig von Vakuumqualität und Einstellung der Maschinenparameter zwischen 45 Minuten und 1.5 Stunden.

Die für die SYXRF verwendete Synchrotronstrahlung wird im Dipolmagneten M8 des Beschleunigers tangential zur Elektronenbahn emittiert und durchläuft in einem evakuierten Strahlrohr den Weg bis zum Meßplatz. Der Krümmungsradius des Dipolmagneten beträgt $10.88\,m$. Zwischen dem Quellpunkt der Strahlung und dem Eintrittsfenster des Meßaufbaues liegt eine Strecke von $16.3\,m$. Im Abstand von $12\,m$ vom Quellpunkt befindet sich ein $100\,\mu m$ Berylliumfenster, das das Hochvakuum im Beschleuniger abschließt. Der Bereich zwischen diesem Vakuumfenster und den SYXRF-Aufbau wird von den Experimenten anderer Arbeitsgruppen[4] eingenommen.

3.1.1 Intensität und spektrale Verteilung

Wie bereits unter 2.2 dargestellt ist für Intensität und spektrale Verteilung der durch eine Blende emittierten Synchrotronstrahlung neben den *direkten* Maschinenparameter wie Bahnradius und Elektronenenergie vor allem die effektive vertikale Breite des Elektronenstrahls im Beschleuniger von entscheidender Bedeutung. Diese betrug bei ELSA bislang zwischen $r_{eff}= 1.3\,mm$ und $r_{eff}= 5.0\,mm$. Aufgrund der bereits unter 2.2 erwähnten Verbesserung der Strahlqualität ließen sich jedoch in den bislang letzten Meßschichten deutlich geringere Elektronenstrahlbreiten nachweisen. Sollte die durchgeführte Neujustage der Betriebsparameter der Beschleunigeranlage zu einer dauerhaften Verbesserung der Strahlqualität geführt haben, sind daher in Zukunft Elektronenstrahlbreiten zwischen $r_{eff}= 0.5\,mm$ und $r_{eff}= 2.0\,mm$ zu erwarten.

Eine Abnahme des Elektronenstromes geht im allgemeinen auch mit einer Abnahme der Elektronenstrahlbreite einher (siehe Abbildung 3.16). Eine feste Beziehung zwischen Strahlprofilbreite und Elektronenstrom, die unverändert zwischen den einzelnen Meßschichten bestand, ließ sich jedoch bislang nicht beobachten. Ob aufgrund der neueren Verbesserungen der Strahlqualität gegebenenfalls in Zukunft eine derartige feste Beziehung zwischen Elektronenstrom und Strahlbreite besteht, muß sich erst noch erweisen.

In Abbildung 3.2 sind Intensitätsverteilungen für typischerweise an ELSA beobachtete effektive vertikale Elektronenstrahlbreiten dargestellt. Da die horizontale Elektronenstrahlbreite für die relative Intensitätsverteilung nicht von Bedeutung ist, wird sie von uns bei der theoretischen Berechnung der anregenden Synchrotronstrahlung nach 2.10 nicht mitberücksichtigt. Die auf der horizontalen Ausdehnung des Elektronenstrahls beruhenden Abschattungen führen daher

---

[4] Bei diesen Experimenten handelt es sich um eine Apparatur zur Röntgentiefenlithographie (**BELLA**), einen energiedispersiven Monochromator (**EDM**) für die Röntgenabsorptionsspektroskopie sowie ein Massen-Spektrometer für radiochemische Analysen.

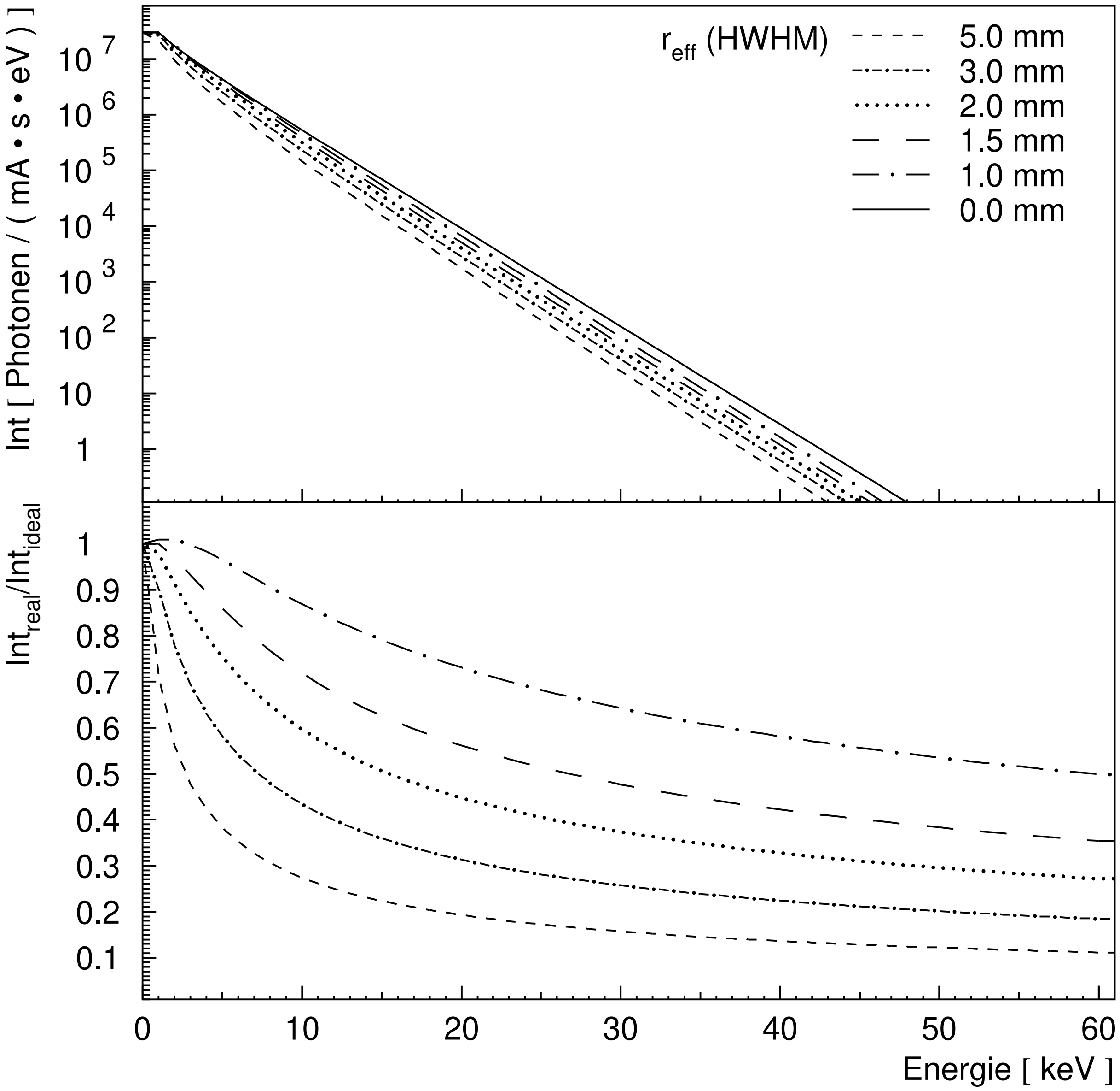


Abbildung 3.2: Einfluß der effektiven Elektronenstrahlhöhe r_{eff} auf die spektrale Verteilung der durch eine $300\times300\mu m^2$ Blende transmittierten Synchrotronstrahlung. Dargestellt ist die absolute, in einen Energiebereich von jeweils $100eV$ pro s und mA des Beschleunigerstromes emittierte Synchrotronstrahlung (oben) und das relative Intensitätsverhältnis zwischen der durch einen realen und idealen Elektronenstrahl (r_{eff}= $0.0\,mm$) erzeugten Synchrotronstrahlung (unten). Die Rechnung erfolgte ohne Berücksichtigung einer horizontalen Elektronenstrahlausdehnung.

zu theoretischen Intensitäten die zum Teil deutlich über den tatsächlich nachgewiesenen liegen können. Der hierauf zurückzuführende Intensitätsverlust ist im allgemeinen nicht vernachlässigbar und betrug bei einigen Analysen zum Teil mehr als 50 % der berechneten primären Intensität. Auch die zeitweise an ELSA beobachteten periodischen Intensitätsschwankungen mit einer Frequenz von ca. $50\,kHz$ dürften, da bei ihnen kein Einfluß auf die spektrale Verteilung der Strahlung nachweisbar war, auf eine Modulation der horizontalen Position und/oder Breite des Elektronenstrahls und den damit einhergehenden Abschattungen zurückzuführen sein [Hei95].

3.1.2 Polarisationsgrad

Neben der geringen Divergenz und der hohen Intensität ist der hohe Polarisationsgrad eine der wesentlichen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse läßt sich so der durch die Streustrahlung bedingte Untergrund unterdrücken und sich die Sensitivität der Analyse steigern. Der Polarisationsgrad hängt hierbei, ebenso wie die spektrale Verteilung, von der effektiven vertikalen Elektronenstrahlhöhe und der vertikalen Position und Breite der Blende ab (siehe Abschnitt 3.2.1). Bei bekannten Polarisationsgrad kann daher auf die einfallende Intensität zurück geschlossen werden. Umgekehrt läßt sich bei bekannter effektiver vertikaler Elektronenstrahlhöhe der vorliegende Polarisationsgrad berechnen.

Da für die Streuung der Röntgenstrahlung senkrecht zur Strahlrichtung innerhalb der Polarisationsebene der Querschnitt gegen Null geht (vgl. 2.15), läßt sich der Polarisationsgrad der durch ein Blendensystem transmittierten Synchrotronstrahlung experimentell relativ einfach bestimmen. Hierzu wird die in und senkrecht zur Beschleunigerbahnebene jeweils senkrecht zur Strahlrichtung gestreute Strahlung mit einem Halbleiterdetektor gemessen und der Quotient aus der Differenz und der Summe der beiden gestreuten Intensitäten gebildet. Dieser im folgenden als *experimenteller* Polarisationsgrad bezeichnete Wert ist weitgehend mit den *theoretischen* Polarisationsgrad, der sich direkt aus den jeweiligen Intensitäten der parallel und senkrecht polarisierten Komponenten der transmittierten Synchrotronstrahlung berechnet, identisch. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß aufgrund des endlichen Raumwinkels des Detektors die Winkelbedingungen sowohl für die Lage bezüglich der Polarisationsebene als auch senkrecht zur Strahlrichtung immer nur näherungsweise erfüllt ist. Gleiches gilt aufgrund der vorgegebenen Blendengröße auch für den von der Synchrotronstrahlung *beleuchteten* Bereich des Streutargets, an dem die Streuung stattfindet. Aufgrund der nicht vollständig erfüllten Winkelbedingung trägt daher auch die jeweils zur Streurichtung *parallel* polarisierte Komponente der Synchrotronstrahlung einen Anteil zu der beobachteten Streustrahlung bei. Für die Streuung senkrecht zur Bahnebene kann der Anteil der senkrecht polarisierten Komponente der Synchrotronstrahlung an der nachgewiesenen Intensität im allgemeinen vernachlässigt werden, da dieser sowohl durch die Streugeometrie als auch durch seinen geringen Anteil an der Gesamtintensität der einfallenden Strahlung *doppelt* unterdrückt wird. Für den Anteil der in der Polarisationsebene nachgewiesenen Streustrahlung der parallel polarisierten Komponente trifft dies jedoch nicht zu, da ihr Anteil in der einfallenden Strahlung dominiert. Abhängig vom theoretischen Polarisationsgrad und den Detektorraumwinkel kann ihr Anteil an der in der Bahnebene nachgewiesenen Streustrahlung daher bis zu 10 % betragen (siehe Abbildung 3.3).

Der bei der inkohärenten Streuung auftretende Energieverlust ΔE_{Inc} der Photonen bewirkt eine zusätzliche Abweichung des *experimentellen* Polarisationsgrad vom *theoretischen.* Die inkohärent gestreute Strahlung wird so bei einer Energien nachgewiesen, die um diesen Energieverlust geringer ist als die des einfallenden Photons. Folglich entspricht der aus den inkohärent gestreuten Intensitäten gewonnene experimentelle Polarisationsgrad bei der Energie E_{Str} jeweils dem theoretischen Polarisationsgrad, der bei einer Energie von $E_{prim} = E_{Str} + \Delta E_{Inc} = E_{Str} + \frac{E_{Str}^2/m_oc^2}{1-E_{Str}/m_oc^2}$ vorliegt (vgl. 2.3). Da aber der Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung mit wachsender Photonenenergie steigt, wird durch den Anteil der inkohärenten Streuung der *experimentelle* Polarisationsgrad bei niedrigeren Energien erhöht. Eine weitere, wenn auch bei weitem nicht derart bedeutende Abweichung zwischen dem *experimentellen* und *theoretischen* Polarisationsgrad kann sich aus der detektorabhängigen Peakform beim Nachweis der Streustrahlung ergeben (vgl.3.5.2). Da hierdurch die gesamte nachgewiesene Intensität zu geringeren Energien hin erhöht wird, kann der *experimentelle* Polarisationsgrad aufgrund seiner Energieabhängigkeit leicht modifiziert werden und so vom *theoretischen* geringfügig abweichen. In Abbildung 3.4 ist die durch diese Effekte bewirkte Abweichung des *experimentellen* vom *theoretischen* Polarisationsgrad dargestellt. Für die bei der Berechnung verwendeten Detektorfläche von 7.3 mm^2 ergeben sich für die angegebenen Detektorabstände Raumwinkelelemente von 19 msr (2.0 cm), 12msr (2.5cm), 4.8msr (4.0cm) und 0.1msr (25.0cm). Obgleich durch den Anteil der inkohärenten Streuung und der detektorabhängigen Peakformen der experimentelle Polarisationsgrad bei kleinen Energien gegenüber dem bei größeren leicht angehoben wird, liegt dieser aufgrund des Raumwinkelfehlers zumeist im gesamten Energiebereich unter dem *theoretischen.* Lediglich bei einem Abstand von 25.0cm und einem hiermit verbundenen, äußerst geringen Raumwinkelfehler (vgl. Abbildung 3.3) überschreitet der experimentelle Polarisationsgrad bei niedrigen Energien den theoretischen. Da mit zunehmender Photonenenergie der Einfluß der inkohärenten Streuung und der Peakformen abnimmt, sinkt auch der experimentelle Polarisationsgrad gegenüber dem theoretischen weiter ab. Verstärkt wird diese Energieabhängigkeit noch dadurch, daß mit zunehmender Photonenenergie auch der Anteil der parallel polarisierten Komponente der Synchrotronstrahlung anwächst und somit der Raumwinkelfehler zusätzlich an Bedeutung gewinnt.

Eine routinemäßige Überwachung des Polarisationsgrades der durch ein Blendensystem emittierte Synchrotronstrahlung würde nicht nur eine Optimierung der Empfindlichkeit der SYXRF durch Veränderung von Lage und Größe der Blende ermöglichen, sondern ließe auch Rückschlüsse auf die spektrale Verteilung der einfallenden Synchrotronstrahlung zu. Es ist daher geplant, den SYXRF-Aufbau um eine Einrichtung zu erweitern, die es erlaubt, den Polarisationsgrad bei laufender Röntgenfluoreszenzmessungen aufzunehmen und zu überwachen.

Die im folgenden vorgestellte Polarisationsmessung sollte Informationen über den Nutzen und die mögliche Konzipierung eines solchen *Online-Polarimeters* liefern. Die Messung fand Ende Januar 1997 bei einer Elektronenenergie von 2.3GeV unter nicht ganz optimalen experimentellen Bedingungen[5] statt. Für die Polarisationsgradmessung kam erstmals der in Abschnitt 3.5 beschriebene, elektrostatisch gekühlte Detektor XR-100T der Firma Amptek zur Verwendung. Als Streutarget diente eine unter 45^0 zur jeweiligen Detektorrichtung geneigte 123μm Kaptonfolie. Der Abstand zwischen dem Auftreffpunkt der Synchrotronstrahlung auf der Streu-

---

[5] Der für die Ansteuerung des Blendensystems verwendete Computer mußte aufgrund eines Totalausfalls durch ein neueres System ersetzt werden. Dies wiederum machte eine Umstellung der systemnahen Software notwendig. Als Folge hiervon stand ein Teil der unter 3.3 beschriebenen Einrichtungen zur Strahldiagnostik nicht oder nur eingeschränkt zur Verfügung.

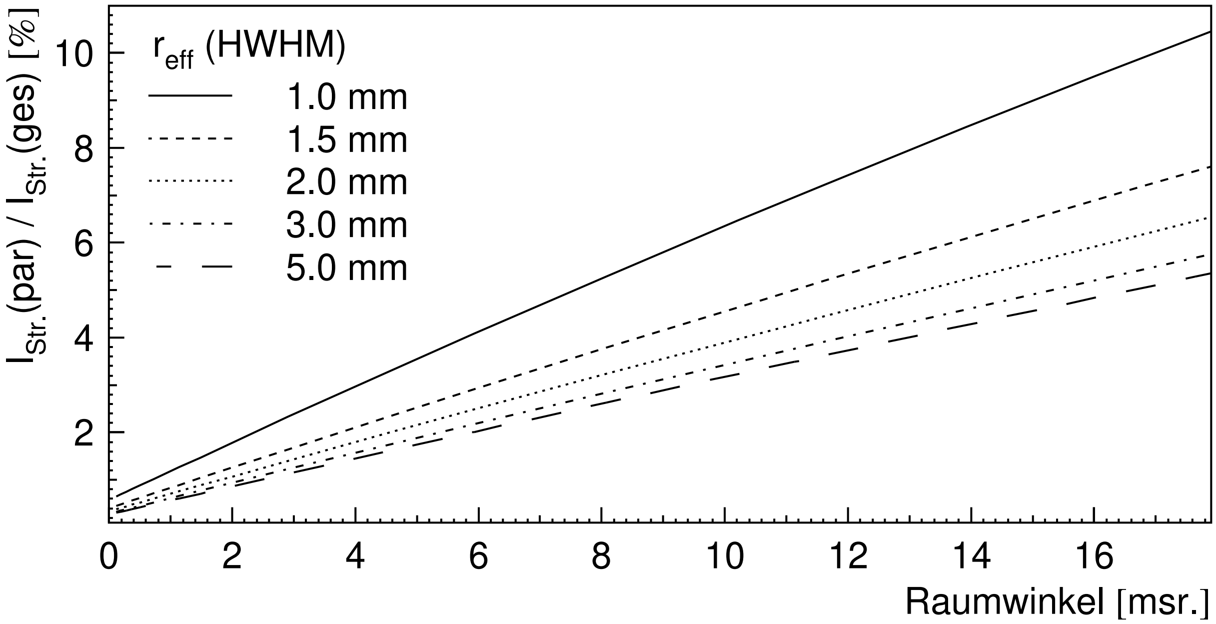


Abbildung 3.3: Anteil der parallel polarisierten Komponente der Synchrotronstrahlung an der insgesamt unter 90° in der Beschleunigerbahnebene im Energiebereich zwischen 2 und 60 keV gestreuten Intensität in Abhängigkeit von der Größe des Raumwinkelelements. Die Rechnung erfolgte für die bei der Polarisationsmessung verwendeten experimentellen Parameter (vgl. Abbildung 3.5).

folie und dem Detektor betrug 25 cm. Der recht große Abstand ermöglichte es, den Einfluß der Fehler zu minimieren, die sich bei einer Abweichungen von der idealen Meßgeometrie ergeben. Um trotz des hieraus resultierenden, geringen Raumwinkels von lediglich $0.1 msr$ ausreichend hohe Streuintensitäten zu erhalten, fiel die Wahl auf eine eher große Blende mit einer Kantenlänge von $2 mm$ horizontal und $0.5 mm$ vertikal. Zudem wurde, ebenfalls zur Erhöhung der nachweisbaren Streuintensität, auf die Aufhärtung und damit verbundene Abschwächung der einfallenden Synchrotronstrahlung durch zusätzliche Aluminiumabsorber verzichtet. Da bei einer Streuung an Luft die gesamte vom Detektor sichtbare durchstrahlte Luftstrecke als Streutarget fungiert und somit einen zusätzlichen Raumwinkelfehler bezüglich des 90^0 Streuwinkels hervorgerufen hätte, erfolgte die Messung im Vakuum. Das Streutarget wurde hierbei jeweils durch ein 25 μm Kaptonfenster gegen den Normaldruck der Strahlkammer und, da zur damaligen Zeit für den Detektor noch keine Vakuumdurchführung zur Verfügung stand, den Detektor abgeschlossen. Die Durchführung der Messung geschah *zeitversetzt*. Hierbei erfolgte zunächst der Nachweis der unter 90° in der Bahnebene gestreuten Strahlung. Anschließend wurde die gesamte Anordnung einschließlich Detektor und Streutarget um 90^0 gekippt und die senkrecht zur Bahnebene gestreute Intensität bestimmt. Da so die Lage und Orientierung von Streutarget und Detektor zueinander gleich blieb, lassen sich hierdurch bedingte Geometriefehler ausschließen. Der Nachteil dieses Vorgehens besteht jedoch darin, daß man den Polarisationsgrad über den gesamten Zeitraum *beider* Messungen als konstant annehmen muß. Auch müssen beide Messungen auf gleiche einfallende Intensitäten normiert werden. Hierzu diente die Fluoreszenzstrahlung des

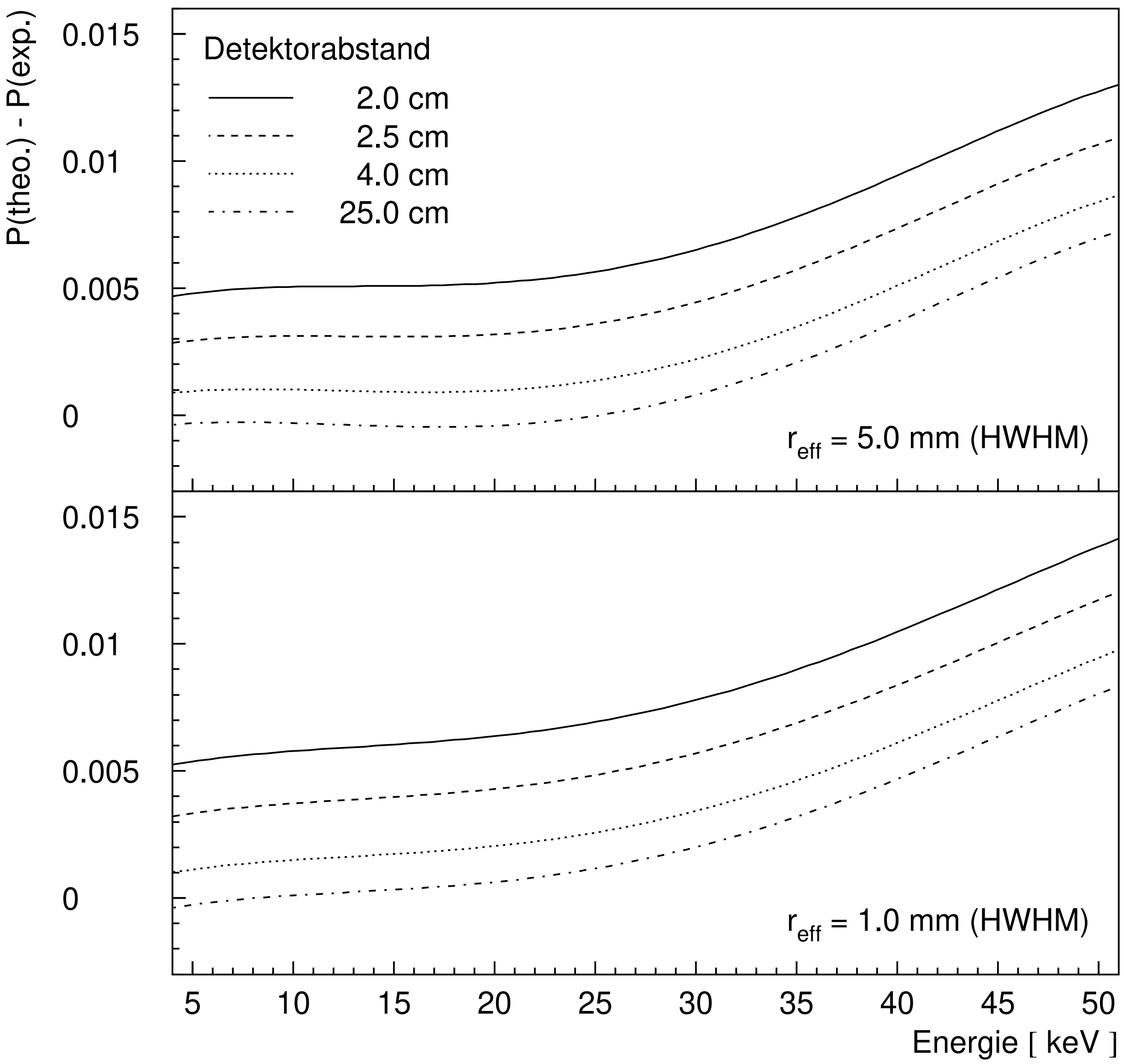


Abbildung 3.4: Abweichung des direkt aus der Streustrahlung abgeleiteten experimentellen Polarisationsgrades (P_{exp}) vom theoretischen Polarisationsgrad (P_{theo}) der einfallenden Synchrotronstrahlung. Dargestellt ist die absolute Differenz $P_{theo} - P_{exp}$ die sich aufgrund des endlichen Detektorraumwinkels, der Energieverluste bei inkohärenter Streuung und der detektorabhängigen Peakform ergeben. Der Raumwinkelfehler aufgrund der Ausdehnung der Streustrahlungsquelle wurde vernachlässigt. Die Rechnung erfolgte für die bei der Polarisationsmessung verwendeten experimentellen Parameter (vgl. Abbildung 3.5).

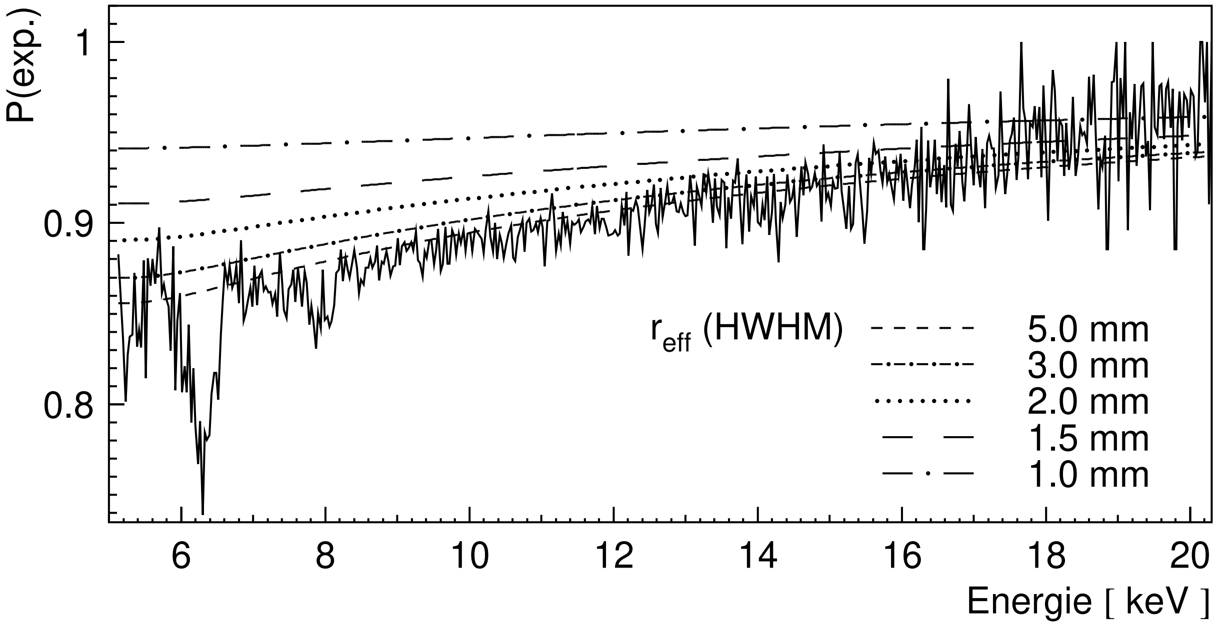


Abbildung 3.5: Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung. Dargestellt ist der sich aus den Streuintensitäten ergebende, experimentelle Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung anhand der Messung von Januar 1997 (LT: $1200\,s$, $I_{e^-} \approx 20\,mA$) (durchgezogen) und der einer theoretischen Berechnungen (unterbrochen). Folgende experimentellen Parameter lagen bei der Messung vor und wurden so auch für die Berechnung verwendet:
Elektronenenergie: $2.3\,GeV$; vertikale Blendengröße: $500\,\mu m$; Strahlabsorber: $100\,\mu m$ Be, $200\,\mu m$ Al, $50\,\mu m$ Kapton, $17.5\,cm$ Luft ; Streutarget: $123\,\mu m$ Kapton unter 45^o in der jeweiligen Streuebene; Detektortyp: XR100-T; Detektorabstand: $25.0\,cm$; Detektorfläche: $7.3\,mm^2$; Detektorabsorber: $25\,\mu m$ Kapton, $5.0\,cm$ Luft.

Luftargons[6], die durch die durch Streufolie und Fenster transmittierte Strahlung angeregt und vom Fluoreszenzdetektor nachgewiesen wurde.

In Abbildung 3.5 ist der bei dieser Messung erhaltene *experimentellen* Polarisationsgrad als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die unterbrochenen Linien stellen jeweils die *experimentellen* Polarisationsgrade dar, die bei der verwendeten Meßanordnung und den jeweils angegebenen effektiven Elektronenstrahlhöhen zu erwarten wären.[7] Der gemessene *experimentelle* Polarisationsgrad deckt sich hierbei im mittleren Energiebereich weitgehend mit dem für eine effektive Elektronenstrahlhöhe von r_{eff}= $5.0mm$ berechneten. Bei höheren Energien ist eine direkte Zuordnung aufgrund des starken statistischen Rauschens jedoch kaum möglich, da die Streustrahlungsintensität in diesem Energiebereich vor allem bei der Streuung in der Bahnebene äußerst

---

[6] Die Verwendung eines *festen* Standards war nicht möglich, da hierbei aufgrund der hohen anregenden Intensität Zählraten aufgetreten wären, die die maximale Nachweisgrenze des Fluoreszenzdetektors deutlich überschritten hätten.

[7] Es ist zu beachten, daß diese Polarisationsgrade sich auf die Intensität der Strahlung beziehen, die in und senkrecht zur Bahnebene gestreut wird. Daher sind die hierdurch gegebenen Polarisationsgrade, obgleich theoretisch berechnet, im Sinne der oben eingeführten Definition als *experimentell* zu bezeichnen.

gering ist. Im Bereich niedriger Energien ist eine Abschätzung des Polarisationsgrades gar nahezu unmöglich.

Für einen direkten Vergleich zwischen berechneten und nachgewiesenen *experimentellen* Polarisationsgrad bietet es sich daher an, die Intensitäten der jeweils in und senkrecht zur Bahnebene gestreuten Strahlung getrennt zu betrachten. In Abbildung 3.6 sind die bei der Messung nachgewiesenen Streuintensitäten senkrecht (oben) und in der Elektronenbahnebene (unten), nach der Normierung auf eine gleiche einfallende Intensität, als durchgezogene Linien dargestellt. In den Streuspektren lassen sich hierbei mehrere *Strukturen* ausmachen, die nicht der eigentlichen Streustrahlung zuzuordnen sind.

Auffällig ist hierbei vor allem die Fluoreszenzstrahlung des Eisens ($K\alpha = 6.4\,keV$), des Kupfers ($K\alpha = 8.0\,keV$), und des Zinks ($K\alpha = 8.6\,keV$), die vermutlich aus Bauelementen der Meßanordnung stammt. Da die Fluoreszenzstrahlung isotrop emittiert wird, wirken sich die hierdurch erzeugten Intensitäten störend auf die Polarisationsbestimmung aus. So ist z.B. der starke Einbruch des Polarisationsgrades bei $6.4\,keV$ in Abbildung 3.5 eindeutig auf die Fluoreszenzstrahlung des Eisens zurückzuführen. Ausgeprägte Reflexe der Röntgenstrahlung, wie sie z.B. an Glas [Hein96], aber auch an gewalzter Aluminiumfolie [Ros94] beobachtet werden konnten, treten bei der Streuung an der Kaptonfolie nicht auf. Die theoretische Intensitäten der Streustrahlung für Synchrotronstrahlung bei den angegebenen, effektiven Elektronenstrahlhöhen sind als unterbrochene Linien in die Darstellung mit eingezeichnet. Hierbei wurde die Intensität der jeweils senkrecht zur Bahnebene gestreuten Strahlung an die hochenergetische Flanke der experimentell nachgewiesenen Streustrahlung angepaßt und der so gewonnene Normierungsfaktor auch auf die für die Streuung in Bahnebene berechnete Strahlung angewendet. Die theoretisch berechneten, spektralen Verteilungen der Streustrahlung senkrecht zur Bahnebene passen sich hierbei in den nicht durch Fluoreszenzstrahlung gestörten Bereichen gut an die experimentell nachgewiesene an. Zu beobachten ist jedoch eine Verlagerung der theoretischen Streuspektren hin zu höheren Energien bei abnehmendem r_{eff} und der damit verbundenen Aufhärtung der einfallenden Strahlung. Die hierdurch erzeugten Abweichung ist jedoch äußerst gering und erlaubt eher qualitative Aussagen als eine konkrete Bestimmung der spektrale Verteilung der anregenden Strahlung (siehe Abschnitt 3.3.2). An den im gleichen Maße skalierten, theoretischen Intensitätsverteilungen der in Bahnebene gestreuten Strahlung lassen sich jedoch eindeutige Intensitätsunterschiede zwischen den einzelnen, spektralen Verteilungen ablesen. So zeigt der Vergleich mit der experimentell nachgewiesenen Streustrahlung deutlich die bereits nach Abbildung 3.5 vermutete Übereinstimmung der Meßergebnisse mit den für ein r_{eff} von $5\,mm$ (HWHM) berechneten Werten.

Für die Konzipierung eines *Online-Polarimeters* ergeben sich anhand der Messungen und vorangegangenen Berechnungen folgende Konsequenzen:

- eine simultane Bestimmung des Polarisationsgrades bei Fluoreszenzanalysen wäre insbesondere bei der Bestimmung der spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung von großen Nutzen. Vor allem der direkte Vergleich von nachgewiesenen und theoretisch berechneten Streustrahlungsspektren läßt hierbei sehr präzise Rückschlüsse auf die effektive Elektronenstrahlbreite zu (siehe Abbildung 3.6). Die während einer Fluoreszenzanalyse für die Polarisationsmessung mit aufgenommenen Streuspektren sollten daher auf alle Fälle unbearbeitet mit abgespeichert werden, um für weiterreichende Auswertungen verfügbar

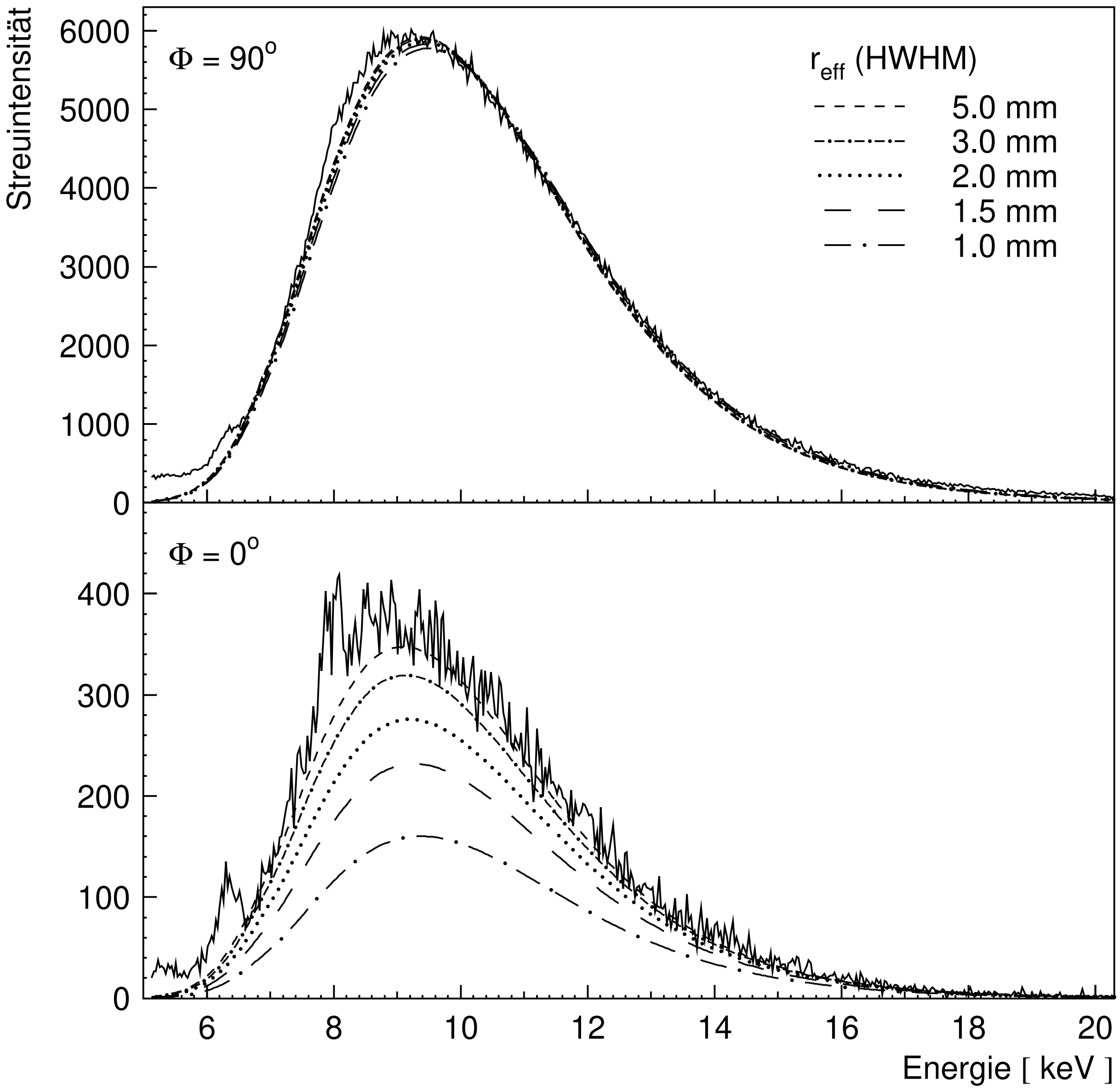


Abbildung 3.6: Vergleich zwischen den berechneten und experimentellen Intensitätsverteilungen der Streustrahlung. Aufgetragen sind die auf gleiche einfallende Intensität normierten experimentell nachgewiesenen Intensitätsverteilung bei Streuung senkrecht zur Beschleunigerbahnebene (oben) und in der Bahnebene (unten) unter $\theta = 90^o$ als durchgezogene Linien. Die theoretischen Streuintensitäten wurden durch Anpassung an die hochenergetische Flanke der nachgewiesenen Intensität der senkrecht zur Bahnebene gestreuten Strahlung normiert. Messung und Berechnung erfolgten mit den für Abbildung 3.5 angegebenen Parametern.

zu sein.

- mit den vorhandenen Detektormaterial ist es möglich, eine Online Messung des Polarisationsgrades zu realisieren.

- als Streutarget empfiehlt sich eine Kunststoffolie, da von diesen im allgemeinen kaum störende Fluoreszenzstrahlung emittiert wird und sie aufgrund ihrer polymeren Struktur keine ausgeprägten Röntgenreflexe ausbilden. Die Targetdicke sollte hierbei in Strahlrichtung nicht weniger als $25\,mg/cm^2$ betragen, um ausreichende Streuintensitäten zu gewährleisten.

- aufgrund des schlecht abzuschätzenden Winkels bei einer Streuung an Luft und den hierdurch erzeugten Raumwinkelfehler sollte zumindest der Nachweis der in Bahnebene gestreuten Strahlung im Vakuum erfolgen

- um auch bei den üblicherweise für SYXRF-Analysen verwendeten Blendengrößen um $150\ \mu m \times 150\ \mu m$ eine ausreichend hohe Streustrahlungsintensität zu erhalten, müßte der Nachweis der in der Bahnebene gestreuten Strahlung unter einen wesentlich größeren Raumwinkel von ca. $6\,msr$ erfolgen. Der hierbei wesentlich größere Raumwinkelfehler muß bei genauen Analysen über den Vergleich mit theoretisch berechneten Streuspektren korrigiert werden.

- ebenfalls zur Erhöhung der nachgewiesenen Intensität der in der Bahnebene gestreuten Strahlung sollte deren Bestimmung unbedingt vor der Aufhärtung des Strahls durch zusätzliche Absorber erfolgen.

- der Detektor zum Nachweis der senkrecht zur Bahnebene gestreuten Intensität sollte hinter den zur Strahlaufhärtung verwendeten Absorbern verbleiben, um so weiterhin als Intensitätsmonitor für die Fluoreszenzanalyse zur Verfügung zu stehen. Zusätzlich ließen sich so im Zweifelsfall durch den direkten Vergleich der von beiden Detektoren nachgewiesenen Streustrahlung auch nachträglich Informationen über die bei der Messung verwendeten Absorber gewinnen.[8]

- bei einer derart getrennt angeordneten Polarisationsmessung (zwei Detektoren mit nicht identischen Streutargets und unterschiedlich aufgehärteten Strahl) sollte eine einfache Möglichkeit bestehen, die beiden Streumessungen gegeneinander zu kalibrieren. Dies ließe sich experimentell sehr leicht realisieren, wenn der normalerweise in der Bahnebene gelegene Detektor mitsamt des Streutarget auch senkrecht zur Bahnebene gedreht werden könnte. Aus dem Verhältnis der so simultan gemessenen Streustrahlungsspektren kann ein energieabhängiger Korrekturfaktor bestimmt werden, in den weitgehend alle Einflüsse aus der getrennten Anordnung der beiden Messungen enthalten sind.[9]

---

[8] Dies beinhaltet nicht nur den krassen Fall eines versehentlich falsch eingestellten Absorbers, sondern auch eine mögliche Verkippung des Absorbers, die ebenfalls erheblichen Einfluß auf die spektrale Verteilung der anregenden Synchrotronstrahlung hat. (siehe hierzu auch Fußnote 19 auf Seite 53)

[9] Dieses für die Online-Messungen ausreichende Verfahren sollte bei einer genauen Auswertung jedoch geringfügig verändert werden. So scheint es ratsam, den Beitrag des im Normalfall bei beiden Detektoren unter-

- wenn möglich sollte der Anteil der nicht aus der Streuung stammenden im Detektor nachgewiesenen Photonen herabgesetzt werden. Hierbei könnte z.B. eine Auskleidung der Meßanordnung mit Kunststoff ggf. zu einer Herabsetzung der nachgewiesenen Fluoreszenzstrahlung führen.

- bei einem wie oben dargelegten Polarimeter-Aufbau dürften die zu erwartenden Streuintensitäten selbst bei guten Strahlbedingungen ($r_{eff} \approx 1\,mm$) intensiv genug sein, um bei durchschnittlichen SYXRF-Analysen den Polarisationsgrad im $30\,s$ Takt in jeweils $1\,keV$ Bereichen bestimmen zu können.

3.2 Strahlformung

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse ist es im allgemeinen notwendig, die anregende Röntgenstrahlung entsprechend den jeweiligen Erfordernissen anzupassen. Der SYXRF-Aufbau verfügt daher über Einrichtungen, die es ermöglichen die einfallende Synchrotronstrahlung hinsichtlich

- der Strahlgröße,

- der Intensität der Strahlung und

- der Härte der spektralen Verteilung

zu modifizieren. Die hierzu verwendeten Komponenten sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

3.2.1 Blendensystem

Das bei der SYXRF verwendete Blendensystem besteht aus insgesamt vier Blendenbacken aus ca. $1\,mm$ dicken Blei. Diese sind so angeordnet, daß zwei von ihnen eine horizontale und die anderen beiden eine vertikale Spaltblende bilden. Die einzelnen Blendenbacken können über Schrittmotor gesteuerte Mikrometerschrauben unabhängig voneinander positioniert werden. Die Ansteuerung der Schrittmotoren erfolgt über einen eigens hierfür eingesetzten Computer, der über ein Nullmodem-Kabel mit den eigentlichen Meßrechner in serieller Verbindung steht [Dit93]. Größe, Kantenverhältnisse und Position der Blende lassen sich innerhalb der durch Schrittmotoren und Mikrometerschrauben vorgegebenen Rahmenbedingungen (maximaler Verfahrweg horizontal: $1.0\,cm$, vertikal: $2.5\,cm$; minimale Schrittweite: $5\,\mu m$) frei wählen. Die Größe der für die Fluoreszenzanalyse verwendeten Blende richtet sich hierbei zum einen nach der gewünschten Intensität der transmittierten Synchrotronstrahlung und zum anderen nach der Größe des zu analysierenden Probenbereiches. Im allgemeinen ist hierbei die für die Analyse verwendbare Blendengröße durch die maximale Intensität an Streu- und Fluoreszenzstrahlung, die von den jeweils verwendeten Detektoren verarbeitet werden kann, begrenzt (vgl. 3.5.1). Bei der Wahl der zu verwendenden Blende ist jedoch auch zu beachten, daß sich vertikale Blendenbreite und

---

schiedlichen Raumwinkels aus dem so bestimmten Korrekturfaktor heraus zu rechnen, um ihn bei der weiteren Auswertung gesondert berücksichtigen zu können. Eine solche Vorgehensweise ist vor allem für eine exakte Berücksichtigung des Anteils der parallel polarisierten Komponente an der in die Beschleunigerbahnebene gestreuten Intensität von entscheidender Bedeutung.

Position bezüglich der Bahnebene außer auf die Intensität der transmittierten Strahlung nach Gleichung 2.10 auch auf deren spektrale Verteilung auswirken. Der Einfluß der vertikalen Blendenbreite und eines möglichen Offsets der Blende zur Elektronenbahnebene ist für einen schmalen Elektronenstrahl ($r_{eff}= 1.5\,mm$) in Abbildung 3.7 und für einen breiten ($r_{eff}= 3.0\,mm$) in Abbildung 3.8 dargestellt. Vergleicht man die spektralen Verteilungen, die sich bei Verwendung einer vertikalen Blendenbreite von $1mm$ und $0.1mm$ ergeben, so beträgt deren relative Änderung im für SYXRF-Analysen interessanten Energiebereich von 5 bis $30\,keV$ im Fall eines schmalen Elektronenstrahls ca. 1% und bei breitem Elektronenstrahlen sogar nur $1-2^{o}/_{oo}$. Aufgrund der zumeist bei Analysen verwendeten Spaltbreiten von um die $300\,\mu m$ ist somit der Einfluß der Blendengeometrie vor allem bei großen Strahlbreiten nur von geringerer Bedeutung.

Für die SYXRF-Analysen werden im allgemeinen möglichst hochenergetische spektrale Verteilung mit hoher Intensität und Polarisation und kleiner Divergenz und Strahlabmessungen angestrebt. Hierzu ist es notwendig, die Blende möglichst auf das Intensitätsmaximum der vom Beschleuniger emittierten Synchrotronstrahlung zu justieren. Dessen Position ist jedoch nicht fest und kann sich zwischen den einzelnen Meßschichten verändern [Hei95]. Zur Positionierung der Blende erfolgen daher zunächst sogenannte *Scanmessungen.*

Diese wurden bislang in der folgenden Form betrieben: Eine Spaltblende durchfährt die Synchrotronstrahlung mit fester Schrittweite und Geschwindigkeit. Die jeweils durch diese transmittierte Strahlung induziert in einem dahinter liegenden Silbertarget Fluoreszenzstrahlung. Deren $K-$Strahlungsintensität nimmt ein im MCS-Modus[10] betriebener Vielkanal synchron zu der Bewegung der Blende auf. Hieraus ergibt sich unmittelbar das Intensitätsprofil der einfallenden Synchrotronstrahlung für Strahlungsenergien jenseits der Silber-Absorptionskante ($E_{Abs}(Ag) = 25.52\,keV$). Anhand der so gewonnenen Strahlprofile läßt sich das horizontale und vertikale Intensitätsmaximum bestimmen und die Blende entsprechend positionieren. Zudem erlaubt das vertikale Strahlprofil Rückschlüsse auf die Breite des Elektronenstrahls im Beschleuniger und ermöglicht so eine Bestimmung der spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung (siehe auch Abschnitt 2.2, 3.1.1 und 3.3.3).

Seit Anfang 1998 konnten Scanmessungen in der oben dargelegten Form jedoch nicht mehr durchgeführt werden. Der Grund hierfür lag in einem notwendigen Wechsel des Vielkanalsystems [Sie98]. Da sich dieses nicht in einem mit den alten System vergleichbaren MCS-Modus betreiben ließ, waren entsprechende Änderungen bei der Durchführung der Scanmessungen erforderlich. Die Scanmessungen erfolgen nun nicht mehr durch die Aufnahme eines kontinuierlichen MCS-Spektrums bei synchroner Bewegung der Blende, sondern durch kurze, zeitlich aufeinander abfolgende Einzelmessungen bei unterschiedlichen aber jeweils festen Blendenpositionen. Die Bestimmung der jeweiligen Fluoreszenzintensität geschieht durch einfache Aufsummation der entsprechenden Kanalinhalte. Die jeweiligen Bereichsgrenzen lassen sich softwaremäßig vorgeben, so daß auf eine Verwendung eines Fensterdiskriminators verzichtet werden kann. Ein auf dem eigentlichen Meßrechner laufendes Steuerprogramm [Syx98] übernimmt hierbei die Berechnung der Blendenpositionen und startet die jeweiligen Einzelmessungen. Das Einlesen der Fluoreszenzspektren, die Aufsummation der Kanalinhalte und das Abspeichern der hieraus er-

---

[10] **M**ulti-**C**hanel-**S**caling: eine Betriebsart des Vielkanals, bei der die Zuordnung der Signale nicht wie im Normalbetrieb entsprechend der Höhe ihres Spannungsimpulses, sondern entsprechend des Zeitpunktes des Nachweises erfolgt. Signale, die in einen nicht nachzuweisenden Energiebereich fallen, lassen sich durch einen vorgeschalteten Fensterdiskriminator ausblenden.

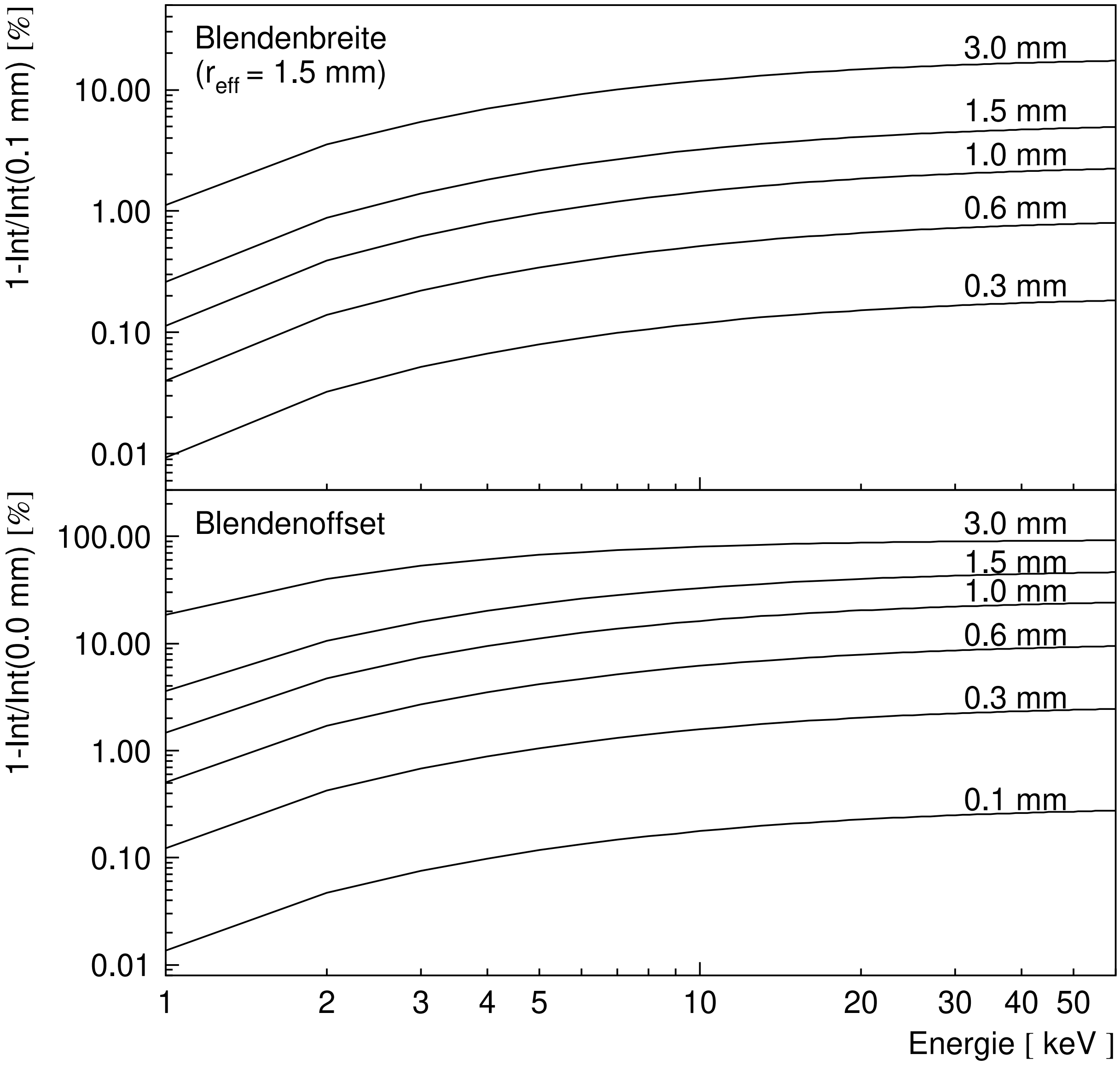


Abbildung 3.7: Einfluß der vertikalen Breite und Position der Blende auf die spektrale Verteilung der transmittierten Synchrotronstrahlung bei einer effektiven Elektronenstrahlbreite von $r_{eff} = 1.5 mm$HWHM . Dargestellt ist die relative Differenz der für die jeweilige Energie transmittierten Intensität zu einem Vergleichswert. Dieser ist für den Einfluß der Blendenbreite (oben) durch die Intensität der Strahlung gegeben, die durch eine Blende mit vertikalen Breite von 100 μm und gleicher Blendenfläche transmittiert wird. Für den Einfluß der Blendenposition (unten) stellt die jeweilige, ohne Blendenoffset transmittierte Intensität den entsprechenden Referenzwert dar. Die Berechnung der Positionsabhängigkeit erfolgte für eine vertikale Blendenbreite von $300 \mu m$. Allen dargestellten Werten liegen die für SYXRF-Analysen an ELSA üblichen Parameter ($E_{e^-} = 2.3\, GeV$; $R_{e^-} = 10.88\, m$; Abstand$= 16.3\, m$) zugrunde.

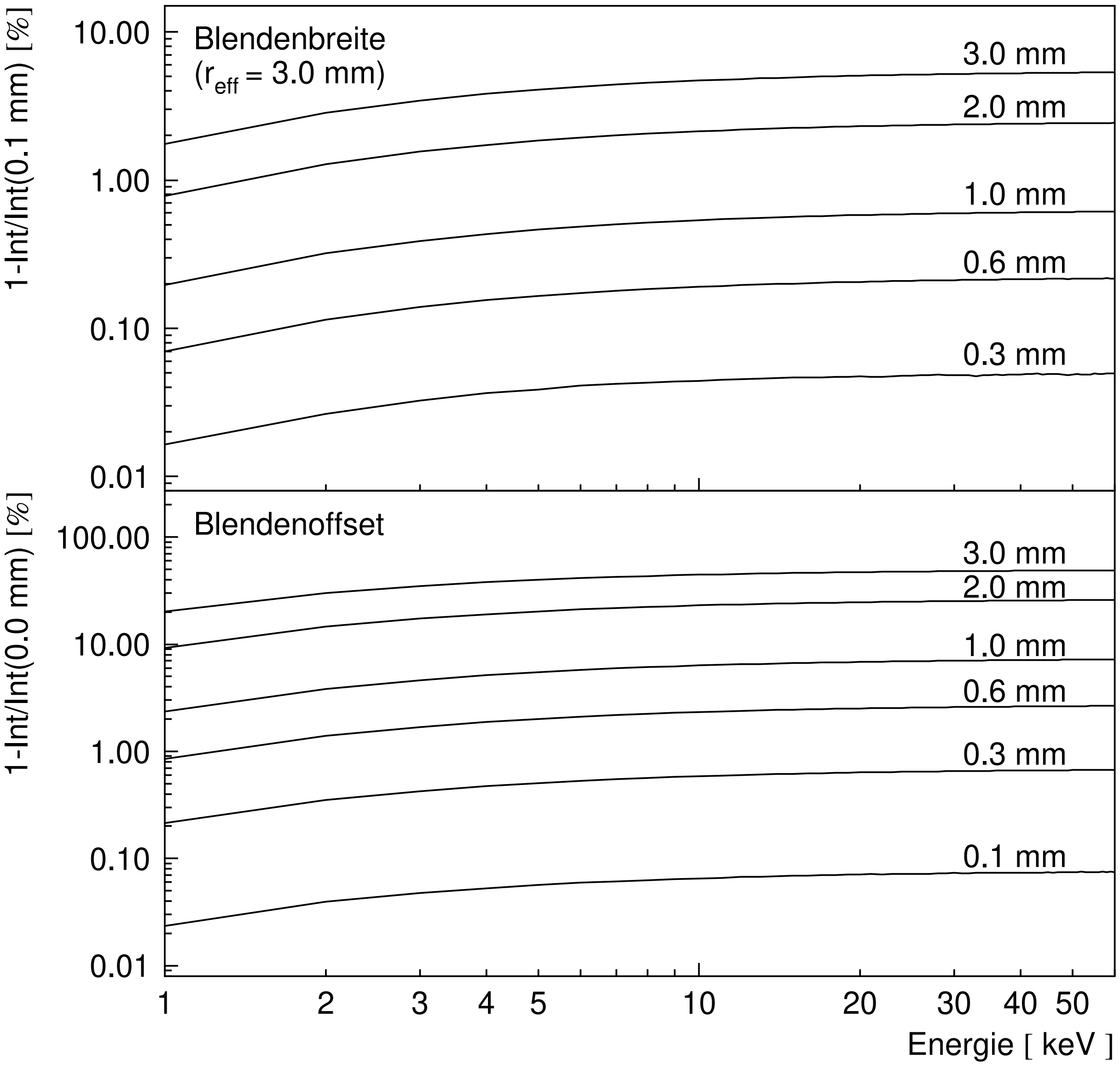


Abbildung 3.8: Einfluß der vertikalen Breite und Position der Blende auf die spektrale Verteilung der transmittierten Synchrotronstrahlung bei einer effektiven Elektronenstrahlbreite von $r_{eff} = 3.0\,mm$ HWHM . Darstellung und verwendete Parameter entsprechen den von Abbildung 3.7.

haltenen Summenintensität erfolgen durch ein eigenständiges Programm [Tra98]. Dieses läuft auf einem separaten Rechner, der über die zur Datenaufnahme notwendige MCA-Karte verfügt und mit dem Meßrechner in serieller Verbindung steht.[11] Diese Vorgehensweise besitzt gegenüber dem alten Verfahren deutlich mehr Flexibilität und bietet darüber hinaus den Vorteil, daß sich

---

[11] Die zum Ansprechen der MCA-Karte notwendigen Libraryfunktionen liegen nicht in einer für Multitasking-Systeme verwendbaren Form vor. Da das Steuerprogramm jedoch ein solches System erfordert, ist eine Betrieb der MCA-Karte im Meßrechner selbst nicht möglich.

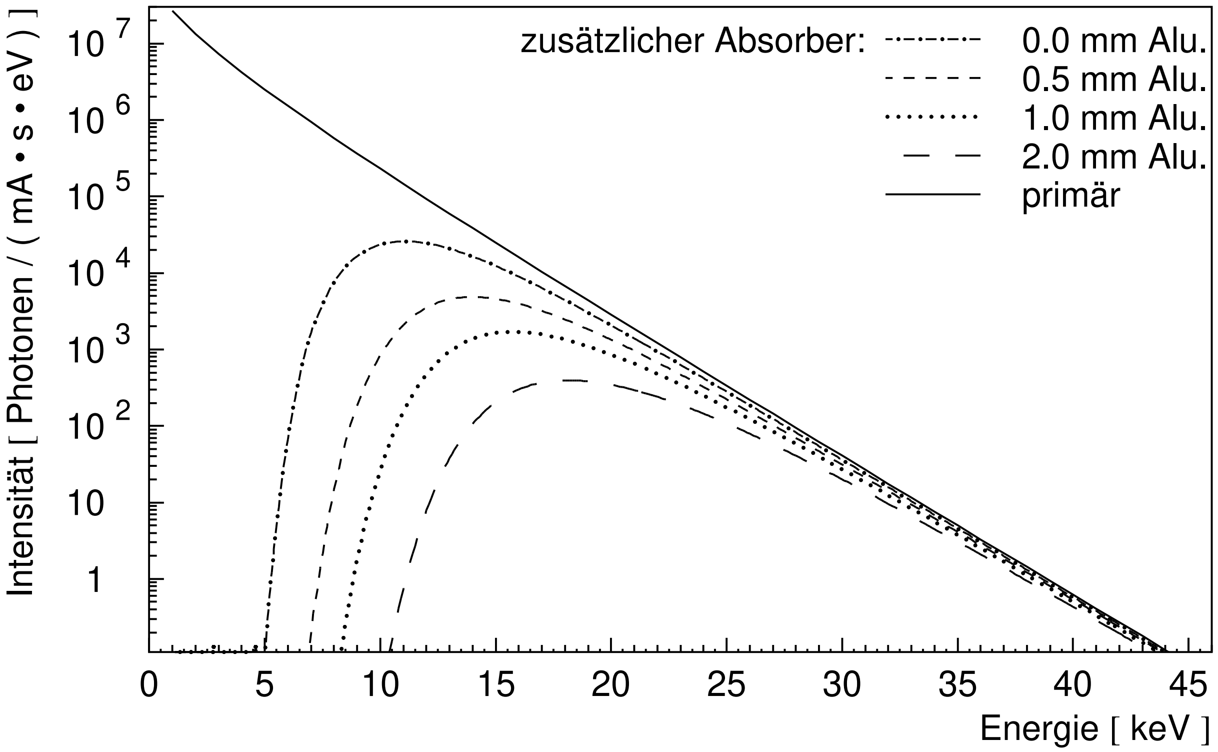


Abbildung 3.9: Aufhärtung der einfallenden Synchrotronstrahlung durch Absorption. Dargestellt ist die primäre durch eine $300 \times 300\,\mu m^2$ Blende transmittierte Synchrotronstrahlung bei einer effektiven Elektronenstrahlbreite von $r_{eff}= 3.0\,mm$ (durchgezogene Linie), die hiervon durch die *festen* Absorber ($123\,cm$ Luft; $200\,\mu m$ Alu-Eintrittsfenster; $100\,\mu m$ Berylliumeintrittsfenster; $224\,\mu m$ Kapton) transmittierte Intensität (gestrichpunktet) und die Intensität, die sich bei der zusätzlichen Verwendung der $0.5\,mm$ (fein gestrichelt), $1.0\,mm$ (gepunktet) und $2.0\,mm$ (grob gestrichelt) Alu-Absorber ergibt. Die der Darstellung zugrunde liegenden exakten Flächenbelegungen der Absorber entsprechen den in Tabelle 3.1 angegebenen Werten.

Synchronisationsfehler ausschließen lassen. Ein Nachteil hingegen ist in dem um etwa 50% gestiegenen Zeitbedarf für die einzelnen Scanmessungen zu sehen.

3.2.2 Absorber

Die Synchrotronstrahlung durchläuft auf ihren Weg vom Quellpunkt im Dipolmagneten des Beschleunigers bis zum Auftreffen auf das zu analysierende Objekt mehrere Materialien. Hierdurch kommt es zur Absorption und damit verbunden zur Aufhärtung der für die Analyse zur Verfügung stehenden Synchrotronstrahlung. Neben den aus technischen Gründen permanent vorhandenen Absorbern (Eintrittsfenster, Luftstrecken) und solchen, die für die Strahldiagnostik notwendig sind (Streutarget, Gas in der Ionisationskammer), lassen sich auch gezielt zusätzliche Absorber in den Strahl einbringen. Zusammensetzung und Dicke aller bei der SYXRF auftretenden Absorber sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Das Einbringen zusätzlicher Absorber dient hierbei der Modifikation von Intensität und

	Dicke		Zusammensetzung		
		$[mg/cm^2]$		[%]	$[mg/cm^2]$
Eintrittsfenster BN1	100.0 μm	18.5	Be	100.0%	18.50
Eintrittsfenster SYXRF	200.0 μm	53.5	Al	99.5%	53.23
			Fe	0.5%	0.27
2 Vakuumfenster a 25.0 μm Kapton	50.0 μm	7.3	C	69.1%	5.08
			O	21.0%	1.54
			N	7.3%	0.54
			H	2.6%	0.19
Streutarget 125 μm Kapton unter 45^o	174.0 μm	25.6	C	69.1%	17.68
			O	21.0%	5.36
			N	7.3%	1.87
			H	2.6%	0.67
Luftstrecke bei 1013 $mbar$	119.0 cm	143.3	N	75.5%	108.29
			O	23.2%	33.20
			Ar	1.3%	1.83
Ionisationskammer-Gas Luft bei $0 - 1013\,mbar$ (i.A. 100 $mbar$)	40.5 cm	4.9	N	75.5%	3.69
			O	23.2%	1.13
			Ar	1.3%	0.06
zusätzliche Absorber	0.5mm	124.6	Al	99.7%	124.21
			Fe	0.3%	0.39
	1.0mm	253.5	Al	99.7%	252.71
			Fe	0.3%	0.79
	2.0mm	516.3	Al	99.7%	514.70
			Fe	0.3%	1.60

Tabelle 3.1: Absorber die bei der an BN1 betriebenen SYXRF vom einfallenden Strahl durchlaufen werden. Angegeben sind die Dicken und absoluten Flächenbelegung des jeweiligen Gesamtabsorbers, dessen Zusammensetzung und die hieraus resultierende Flächenbelegung der einzelnen Elemente. Flächenbelegung und Zusammensetzung der angegebenen zusätzlichen Absorber wurden experimentell bestimmt (siehe Text S.43), dahingegen stellen deren in mm angegebenen Dicken lediglich Näherungen dar. Die Flächenbelegungen für die Luft in der Ionisationskammer entsprechen den üblicherweise bei SYXRF-Analysen verwendeten Druck von 100 $mbar$. Die Länge der Luftstrecke reduziert sich bei im Vakuum ausgeführten Analysen von den angegebenen 174.0 cm auf einen Wert von 40.0 cm.

Maximalenergie der einfallenden Strahlung. Dies ermöglicht es zum einen, die Fluoreszenzstrahlung der Elemente gezielt anzuregen, deren Absorptionskanten im Bereich der maximalen Intensität der transmittierten Strahlung liegen. Zum anderen wird hierdurch auch die Intensität und spektrale Verteilung der bei der Analyse auftretenden Streustrahlung beeinflußt. Innerhalb gewisser Grenzen läßt sich auf diese Weise die Analyse an Targetbeschaffenheit und Zusammensetzung bezüglich der Nachweiswahrscheinlichkeit bestimmter Elemente, des insgesamt auftretenden Fluoreszenz/Streustrahlungsverhältnisses und der vom Detektor kommenden Ausgangszählrate anpassen [Sar95].

Bei der an ELSA betriebenen Anlage zur SYXRF stehen hierzu Aluminiumabsorber in den Dicken 0.5, 1.0 und 2.0 mm zur Verfügung. Da die K-Absorptionskante des Aluminiums unterhalb der Anregungsenergie der üblicherweise bei SYXRF-Analysen nachweisbaren Elemente liegt, stört diese nicht die Kontinuität der anregenden spektralen Verteilung. Zudem werden Unsicherheiten aufgrund der ungenaueren Absorptionsquerschnitte im Bereich der Kantenenergie vermieden. Eine mittels SYXRF durchgeführt Analyse des für die Absorber verwendeten Materials ergab eine Zusammensetzung von 99.7 % Aluminium und 0.3 % Eisen und entspricht somit der vom Hersteller angegebenen Reinheit von 99.5%. Die Bestimmung der Absorberdicken erfolgte durch Auswiegen und durch Anpassung der absorptionsbedingten vorderen Flanke der experimentell beobachteten Streustrahlung an theoretische Berechnungen [Hei95]. Die Dickenbestimmung durch die Anpassung bietet den Vorteil, daß hierdurch systematischer Fehler, wie sie durch die verwendeten Wirkungsquerschnitte oder die Ungenauigkeit in der angenommen Zusammensetzung des Absorbermaterials auftreten, vermieden werden können.[12]

Der Einfluß der zusätzlichen Aluminiumabsorber auf die Intensität und spektrale Verteilung der für die Analyse zur Verfügung stehenden Strahlung ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

Sofern man der anregenden Strahlung keine Struktur durch die Absorptionskanten aufprägen will, läßt sich durch die Verwendung von Absorbern nur die relative Intensität der niederenergetischeren Strahlung unterdrücken. Will man hingegen die relative Intensität höherenergetischer Strahlung herabsetzen, so erfordert dies eine andere Vorgehensweise. Obgleich die hierfür in dem Aufbau integrierte Einrichtung bei den üblichen SYXRF-Analysen kaum Vorteile bietet und daher bei diesen bislang auch nicht eingesetzt wurde, ist sie dennoch zu den derzeit zur Verfügung stehenden Komponenten zu zählen, die der Strahlformung dienen. Mehr der Vollständigkeit halber soll sie daher im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt werden.

3.2.3 High energy cut off Spiegel

Aufgrund der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Strahlung in verschiedenen Medien erfährt nicht lotrecht auf eine Grenzfläche auftreffende Strahlung eine Brechung. Der hierbei auftretende Brechungswinkel $\acute{\alpha}$ ist nach den den Snelliusschen Brechungsgesetz durch:

$$n \sin \alpha = \acute{n} \sin \acute{\alpha} \tag{3.1}$$

gegeben, wobei n und $\acute{n}$ die jeweiligen Brechungsindizes der Medien und α und $\acute{\alpha}$ die Winkel zwischen Ausbreitungsrichtung und Flächennormale der Grenzschicht bezeichnen. Beim Übergang von einem optisch dichteren zu einem optisch dünneren Medium ist die Brechung ab dem kritischen Winkel

$$\alpha_C = \arcsin(\acute{n}/n) \tag{3.2}$$

---

[12] Allein schon aufgrund der technischen Realisierung verbleiben die anderen absorbierenden Bauelemente, wie beispielsweise Vakuum- und Eintrittsfenster, bei der Bestimmung der für diese Anpassung verwendeten Strahlung im Strahlengang. Die sie betreffenden möglichen systematischen Fehler wirken sich daher ebenfalls auf die insgesamt transmittierte Strahlung aus. Folglich gehen sie in die Anpassung mit ein. Die hieraus bestimmte Dicke des zusätzlichen Aluminiumabsorbers beinhaltet somit eine Korrektur des gesamten Systems einschließlich der Fehler, die auf die anderen, im Strahlengang liegenden Bauelemente zurückzuführen sind [Hei95].

nicht mehr möglich und es kommt zur Totalreflexion der einfallenden Strahlung. Bei Röntgenstrahlung ist der Brechungsindex von Materie kleiner als Eins. Demnach stellt Vakuum das für Röntgenstrahlung optisch dichtere Medium dar. Die Totalreflexion der Röntgenstrahlung läßt sich daher beim Auftreffen auf Materie erreichen. Da der Brechungsindex hierbei mit wachsender Energie zunimmt, steigt auch der kritische Winkel α_C an. Dies wiederum bewirkt, daß die maximale Energie der totalreflektierten Strahlung um so höher liegt, je kleiner der Einfallswinkel zur Oberfläche des Materials ($\Theta = \frac{\Pi}{2} - \alpha$) ist. Die Verwendung zuvor totalreflektierter Röntgenstrahlung ermöglicht es so, hochenergetische Anteile der primär vorliegenden Strahlung auszublenden. Dieser Effekt wird als *high energy cut off* bezeichnet.

Im Aufbau der SYXRF an ELSA ist ein hierzu dienender Röntgenspiegel aus reinem Silizium ($\Theta_C = \frac{32.2\,mrad\,keV}{E}$) integriert. Die Positionierung des Spiegels erfolgt manuell mittels dreier Mikrometerschrauben. Da der Spiegel über eine flexible Aufhängung verfügt, ist ein direkte Berechnung des eingestellten Winkels anhand der von den Mikrometerschrauben angegebenen Werten äußerst ungenau. Eine exaktere Bestimmung des Reflexionswinkels ermöglicht ein im Abstand von $1.50\,m$ vom Spiegel angebrachtes $ZnCd$ Leuchtstofftarget, an dem sich die eingestellte Strahlablenkung direkt ablesen läßt.[13] Der an diesen Spiegel nicht totalreflektierte hochenergetische Anteil der Synchrotronstrahlung wird nur zum Teil im Spiegelmaterial absorbiert und muß daher durch eine dahinter liege zusätzliche Blendenbacke aus $1\,mm$ Bleiblech ausgeblendet werden. Diese läßt sich ebenfalls über eine Mikrometerschraube manuell positionieren.

Grundsätzlich ist die Ausblendung des hochenergetische Anteils der Synchrotronstrahlung mittels des hier beschriebene Röntgenspiegels für die gezielte Anregung niederenergetischer Fluoreszenzstrahlung geeignet. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß dies nicht nur die Untergrund, sondern auch die Fluoreszenzstrahlung gleicher Energie im weitgehend selben Maße betrifft. Eine Erhöhung der eigentlichen Sensitivität ist daher durch den *high energy cut off* allein nicht möglich. Sinnvoll ist sein Einsatz bei den üblichen SYXRF-Analysen daher nur, um die auf die niederenergetische Fluoreszenzstrahlung entfallende Intensität gegenüber der hochenergetischeren zu Erhöhen. Ein solche Vorgehensweise ist z.B. angebracht, wenn die ansonsten erreichbare Ausgangszählrate die Anzahl der maximal vom Detektor zu bearbeitenden Signale übersteigt (siehe Abschnitt 3.5.1). In der Praxis ist es jedoch oftmals sinnvoller, die Intensität der anregenden Strahlung insgesamt zu reduzieren und die für die Justage des Röntgenspiegels benötigte Zeit auf eine längere Meßdauer der jeweiligen Probe zu verwenden.

Vornehmlich erforderlich ist der Röntgenspiegel hingegen für SYXRF Analysen, bei denen das zu analysierende Material auf einen Objektträger aufgebracht wird, an dem seinerseits eine Totalreflexion der anregenden Strahlung stattfindet. Der Vorteil dieses als T-(SY)XRF bezeichneten Verfahrens liegt vor allem darin, daß aufgrund der Totalreflexion am Objektträger die einfallende Strahlung kaum in den Objektträger eindringt. Dies wiederum führt zu einer starken Herabsetzung des am Objektträger erzeugten Streustrahlungsuntergrundes und ermöglicht so hohe Sensitivitäten selbst bei kleinsten Probenmengen. Da diese Untergrundreduzierung nur im Falle der Totalreflexion am Objektträger auftritt, erfordert somit die Energieabhängigkeit des kritischen Winkels θ_C die Ausblendung des hochenergetischen Anteils der Synchrotronstrahlung.

---

[13] Durch Verwendung des Streumonitors besteht zudem die Möglichkeit einer exakten Bestimmung der spektralen Verteilung der totalreflektierten Röntgenstrahlung, mit der sich der vorliegende Streuwinkel ebenfalls ermitteln läßt.

Eine ausführlichere Darstellung der Grundlagen und experimentellen Realisierung von SYXRF-Analysen unter Totalreflexion, sowie weiterreichende Informationen zu den hier vorgestellten Röntgenspiegel findet sich in [Hein96].

3.3 Strahldiagnostik

Um die Elementzusammensetzung eines Targets mittels der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Fundamentalparametermethode anhand der nachgewiesenen Fluoreszenzstrahlung bestimmen zu können, müssen Intensität und relative spektrale Verteilung der anregenden Strahlung bekannt sein. Die bei der SYXRF verwendete Synchrotronstrahlung läßt sich zwar nach Gleichung 2.10 theoretisch berechnen, erfordert aber hierfür die Kenntnis der effektiven vertikalen Elektronenstrahlbreite (r_{eff}) im Beschleuniger. Hinzu kommen Intensitätseinbußen aufgrund der horizontaler Strahlausdehnung und ähnlicher Abschattungseffekte, die sich im allgemeinen einer direkten Berechnung entziehen. Im Sinne der Analyse ist es daher notwendig, die im wesentlichen die einfallenden Strahlung charakterisierenden Parameter (r_{eff} und absolute Intensität) bei laufender Messung experimentell zu bestimmen. Die zu diesem Zweck in dem Aufbau integrierten Komponenten werden im folgenden vorgestellt.

3.3.1 Ionisationskammer

Eigentlich nur der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle auf die im Aufbau integrierte Ionisationskammer eingegangen. Diese besteht aus zwei $110 \times 20\,mm^2$ großen Edelstahlblechen, die im Abstand von $10\,mm$ in Form eines Plattenkondensators angeordnet sind. Die Ionisationskammer wird bei einer angelegten Hochspannung von $300\,V$ im Sättigungsbereich betrieben. Als Ionisationsgas dient Luft bei einem Gasdruck von üblicherweise $100\,mbar$. Bei der verwendeten Anordnung sind die Ionisationsströme, solange sie weniger als $3\,nA$ betragen, bis auf 1% proportional zur Intensität der einfallenden Strahlung [Pan91]. Der Ionisationsstrom und Gasdruck in der Ionisationskammer können bei laufenden Messungen über eine ADC-Karte vom Meßrechner eingelesen und in vorher festgesetzten Zeitabständen automatisch aufgezeichnet werden.

Die Bestimmung der Intensität der einfallenden Synchrotronstrahlung anhand des nachgewiesenen Ionisationsstroms ist zwar mit nur geringem apparativen Aufwand verbunden, bietet jedoch gegenüber dem später vorgestellten Verfahren der Streustrahlungsnormierung zwei wesentliche Nachteile. Zum einen läßt der Ionisationsstrom keine Rückschlüsse auf die spektrale Verteilung der einfallenden Strahlung zu, da er lediglich einen integrativen Wert über den gesamten Energiebereich darstellt. Zum anderen lassen sich verläßliche Ionisationsströme nur bei hohen Strahlintensitäten erzielen. Die Intensität des Anteils der Strahlung, der am Targetort für die Anregung der Fluoreszenzstrahlung zur Verfügung steht, ist unter normalen Analysebedingungen hierfür zu gering. Die Ionisationskammer läßt sich daher nur am nicht aufgehärteten Strahl verwenden. Sie befindet sich dementsprechend im verwendeten SYXRF-Aufbau zwischen dem Blendensystem und den zusätzlichen Aluminiumabsorbern. Aufgrund der spektralen Verteilung der primär erzeugten Synchrotronstrahlung (siehe Abbildungen 2.2 und 3.9) und der Ansprechwahrscheinlichkeit der Ionisationskammer (siehe Abbildung 3.10) ist der beobachtbare Ionisationsstrom hierbei jedoch im wesentlichen durch die Intensität der Strahlung im Energiebereich von 5 bis ca. $10\,keV$ bestimmt. Bei der üblicherweise für die Analyse notwendigen

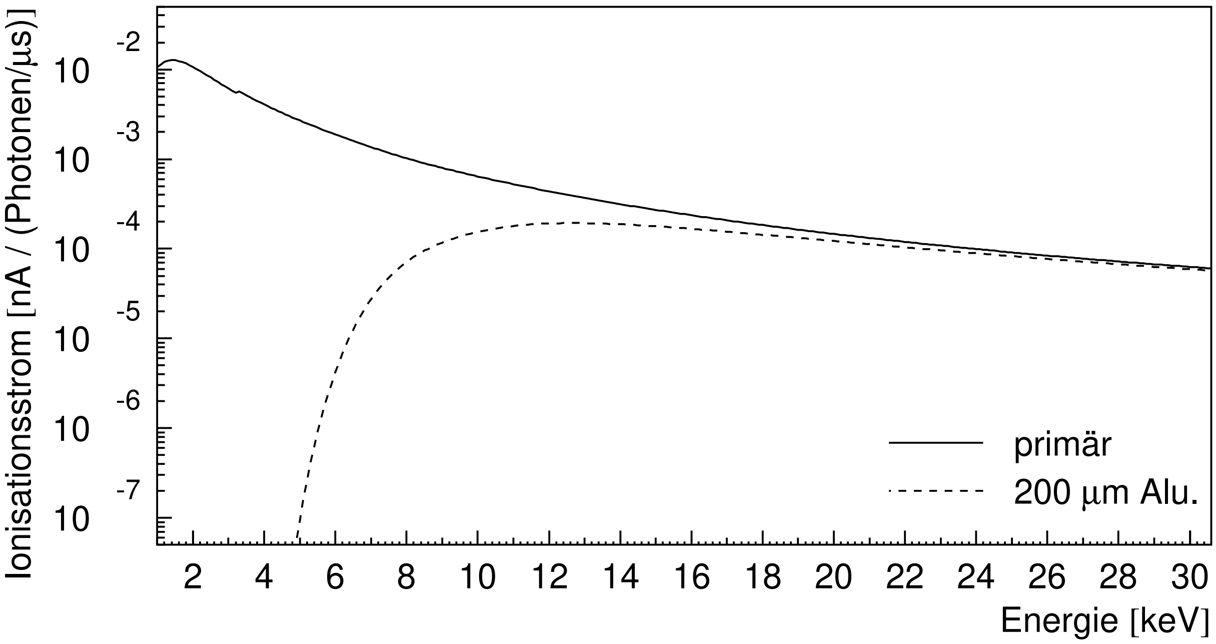


Abbildung 3.10: In der Ionisationskammer erzeugter Strom in Abhängigkeit von der Energie der ionisierenden Röntgenstrahlung. Dargestellt ist der Ionisationskammerstrom bei einer Kammerlänge von 110 mm für die Ionisationskammer selbst (durchgezogene Linie) und in Verbindung mit einem der Kammer vorgelagerten 200 μm Eintrittsfenster aus 99.5 % Aluminium und 0.5 % Eisen (gestrichelte Linie). Als Ionisationsgas liegt der Darstellung Luft (75.5 % N; 23.2 % O; 1.3 % Ar) bei einem Druck von 100 $mbar$ und einer mittleren Ionisationsenergie von 15.06 eV zugrunde.

Strahlaufhärtung wird jedoch gerade die in diesem Energiebereich entfallende Intensität stark unterdrückt. Ihre Bedeutung für die Röntgenfluoreszenz ist dementsprechend gering (bei einer zusätzlichen Strahlaufhärtung durch 0.5 mm Aluminium) oder gar ganz zu vernachlässigen (bei der Verwendung des 2.0 mm Alu-Absorbers). Durch den Ionisationsstrom läßt sich daher die Intensität der anregenden Strahlung nur dann sinnvoll bestimmen, wenn deren spektralen Verteilung konstant bleibt. In Fällen, bei denen hingegen eine Veränderung der absoluten Intensität mit einer Änderung der spektralen Verteilung einhergeht, ist der Aussagegehalt des nachgewiesenen Ionisationsstroms jedoch eher gering.

Als Beispiel sei hierbei auf die in Abbildung 3.2 dargestellte Intensitätsabnahme aufgrund einer Zunahme der effektiven Elektronenstrahlbreite r_{eff} verwiesen. Die Intensitätsabnahme liegt hierbei im Energiebereich unterhalb von 10 keV deutlich unter der bei höheren Energien. Die hierbei erlittene Intensitätseinbuße ist daher für die erzeugte Fluoreszenzstrahlung deutlich ausgeprägter als für den zu erwartenden Ionisationsstrom. Sofern keine zusätzliche Berücksichtigung der Änderung in der spektralen Verteilung erfolgt, täuscht somit der Ionisationsstrom bei einem breiten Elektronenstrahl eine zu hohe und bei schmalem eine zu niedrige anregende Intensität vor.

3.3.2 Streumonitor

Um eine weitgehend von Änderungen in der spektralen Verteilung unabhängige Bestimmung der Intensität der anregenden Strahlung zu erhalten, ist es demnach notwendig, möglichst nur den Anteil der Synchrotronstrahlung zu untersuchen, der tatsächlich am Targetort zur Anregung der Fluoreszenzstrahlung vorliegt. Ein hierzu verwendetes Verfahren sollte daher die folgenden Eigenschaften besitzen:

- Die einfallende Strahlung darf durch das zur Intensitätsbestimmung verwendete Verfahren nur geringfügig verändert werden.
- Das angewendete Verfahren muß sensitiv im Energie- und Intensitätsbereich der üblicherweise bei den Analysen verwendeten anregenden Strahlung sein.
- Der Intensitätsnachweis sollte möglichst kontinuierlich über das gesamte Spektrum der anregenden Strahlung erfolgen.

Ein solches Verfahren stellt der bei der SYXRF in Bonn eingesetzte Streustrahlungsmonitor (auch häufiger verkürzt als *Streumonitor* bezeichnet) dar. Hierbei erfolgt die Intensitätsbestimmung der einfallenden Strahlung anhand der von ihr an einem dünnen Target gestreuten Intensität. Als Streutarget fungiert eine ca. $125\,\mu m$ dicke Kapton-Folie. Diese ist unter einem Winkel von $\gamma_V = 45^o$ zur Beschleuniger-Bahnebene geneigt, zwischen den zusätzlichen Absorbern und der Targethalterung angebracht. Die Streustrahlung wird mit einem Silizium-Halbleiterdetektor mit $30\,mm^2$ Kristallfläche vom Bautyp Kevex (siehe Abschnitt 3.5) unter einem Streuwinkel von 90^o im Maximum der Streuung (d.h. senkrecht zur Bahnebene des Beschleuniger, vgl. Abschnitt 2.3) in Reflexionsrichtung nachgewiesen. Das Streutarget ist hierbei in einem NW40 T-Stück befestigt, an dem sich der Detektor direkt anflanschen läßt. Der Abstand des Detektorkristalles zum Auftreffpunkt der einfallenden Synchrotronstrahlung auf dem Streutarget kann in einem Bereich von ca. 4 bis $10\,cm$ definiert variiert werden. Dies ermöglicht eine Anpassung der nachgewiesenen Streustrahlungszählraten an die einfallende Strahlungsintensität.

Es ist zu beachten, daß die Transmission der einfallenden Strahlung durch das Streutarget zu einer zusätzlichen Aufhärtung der die Fluoreszenz anregenden Strahlung führt. Aufgrund der geringen Dicke des Streutargets in Strahlrichtung ($d_{eff} = \frac{d}{\cos\gamma_V} \approx 177\mu m$) liegen die Absorptionsverluste im für die Analyse interessanten Energiebereich $> 10\,keV$ unterhalb von $10\,\%$ und sind somit, wenn auch nicht unbedingt vernachlässigbar, so jedoch zumindest vertretbar gering.

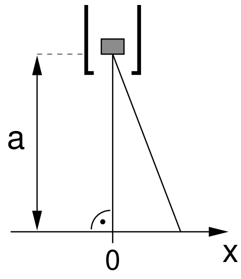
Die Verwendung einer polymeren Kunststoffolie als Streutarget bietet hierbei im wesentlichen zwei Vorteile. Zum einen liegen die Kantenenergien der an der Targetzusammensetzung beteiligten Elemente deutlich unterhalb der minimalen Energie der durch das Aluminiumeintrittsfenster transmittierten Synchrotronstrahlung. Dementsprechend kommt es nicht zu einer sich bei der Analyse störend auswirkenden Aufprägung einer Kantenstruktur auf die transmittierte, anregende Strahlung. Zum anderen werden hierdurch Fluoreszenzstrahlung und Reflexe durch Bragg-Reflexion vermieden, die ansonsten das aufgenommene Streuspektrum stören würden (siehe auch Abschnitt 3.1.2).

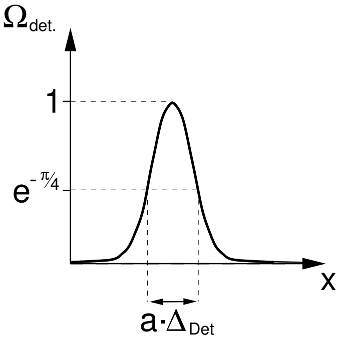
Will man eine zusätzliche Aufhärtung des Strahls nach dem Streudetektor durch weitere Vakuumfenster zwischen dem Streu- und Fluoreszenztarget vermeiden, so führt dies dazu, daß Streu- und Fluoreszenzmessungen unter den gleichen Luftdruckbedingungen stattfinden müssen.

Da die Fluoreszenzanalyse zumeist unter normalen Luftdrücken erfolgt, wird die Streustrahlungsintensität daher in der Regel ebenfalls unter Normaldruck bestimmt. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß in diesem Fall die einfallende Strahlung nicht nur an der Kaptonfolie, sondern auch an der sie umgebenden Luft gestreut wird. Da es hierbei auf der gesamten Luftstrecke zur Streuung der einfallenden Strahlung kommt, ist die Quelle der Streustrahlung nicht mehr punktförmig. Demzufolge ist für den Nachweis der an Luft gestreuten Strahlung der Öffnungswinkel des verwendeten Detektors von Bedeutung (siehe Anhang A). Die Länge der Luftstrecke, die für den verwendeten Detektor *sichtbar* ist, sollte demzufolge proportional zum Abstand des Detektors vom einfallenden Röntgenstrahl sein. Tatsächlich läßt sich eine derartige Proportionalität für den von uns verwendeten Aufbau jedoch nicht beobachten (siehe Abbildung 3.11). Die Ursache hierfür ist darin zu sehen, daß neben dem Detektoröffnungswinkel auch der apparative Aufbau zu einer Begrenzung der für den Detektor sichtbaren Luftstrecke führt. Im konkreten Fall stellt hierbei das NW40 T-Stück, in dem das Streutarget untergebracht ist, diese Begrenzung dar. Die tatsächlich experimentell nachweisbare Intensität I_{exp} der an einem Luftelement der Länge dl gestreuten Strahlung ist somit gegeben durch:

$$I_{exp} = I_{Str}(E, \theta, \phi, dl) \cdot \epsilon(E, a) \cdot \Omega_{app}(a, x) \cdot \Omega_{det}(a, x) \tag{3.3}$$

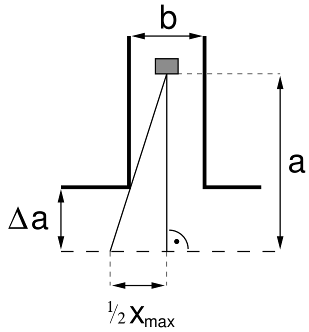
wobei I_{Str} der Intensität der vom jeweiligen Luftelement in Detektorrichtung gestreuten Strahlung entspricht (siehe Abschnitt 2.3) und ϵ die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors bei lotrechten Einfall bezeichnet (siehe Abschnitt 3.5.1). Die geometrischen Korrekturen lassen sich durch:

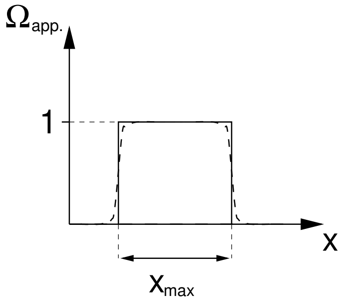




$$\Omega_{det} \approx e^{-\pi\left(\frac{x}{a\cdot\Delta_{Det(E)}}\right)^2} \tag{3.4}$$

für den Detektoröffnungswinkel (vgl. Anhang A), und





$$\Omega_{det} \approx \begin{cases} 1 \ \forall \ \|x\| \leq \frac{1}{2}\, x_{max} \\ 0 \text{ sonst} \end{cases} \tag{3.5}$$

$$x_{max} = \frac{a \cdot b}{a - \Delta a} \tag{3.6}$$

für den apparativen Öffnungswinkel

beschreiben.[14] Hierbei bezeichnet a den lotrechten Detektorabstand zum einfallenden Röntgen-

---

[14] Streng genommen stellt der apparative Öffnungswinkel keine vollkommene Rechteckverteilung dar, da es an den Kannten jeweils zu Teilabschattungen des Detektorkristalles kommt. In der Realität sollte es daher, wie in der

strahl und x die Ablage des Luftelementes zur Detektorachse. Die insgesamt nachgewiesene Intensität der an Luft gestreuten Strahlung ergibt sich dann durch Integration von Gleichung 3.3 über die gesamte durchstrahlte Luftstrecke. Hierbei ist es möglich, die geometrischen Korrekturen Ω_{app} und Ω_{det} durch Einführung einer effektiven Luftlänge L_{eff} mit:

$$\int_{-\frac{1}{2}L_{eff}}^{+\frac{1}{2}L_{eff}} I_{Str}(E,\theta,\phi,dx)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{Str}(E,\theta,\phi,dx)\cdot\Omega_{app}(a,x)\cdot\Omega_{det}(a,x)\,dx \tag{3.7}$$

zu berücksichtigen. Da Im konkreten Fall allein schon der apparativen Öffnungswinkel ($a = 4 - 10\,cm$; $\Delta a = 2\,cm$; $b = 4\,cm$) die maximal vom Detektor *sichtbare* Luftlänge auf $8\,cm$ beschränkt, ist die Absorption innerhalb dieser Luftstrecke für die Intensität der hierin gestreuten Strahlung kaum von Bedeutung ($Trans(8\,cm$ Luft, $E \geq 10\,keV) \geq 95\,\%$). Vernachlässigt man nun weiterhin den Umstand, daß sich mit der Ablage des jeweiligen Luftelementes auch der für den Nachweis notwendige Streuwinkel und somit der Streuquerschnitt ändert, so läßt sich die effektiven Luftlänge L_{eff} durch:

$$\begin{aligned} L_{eff}\cdot I_{Str}(E,\theta,\phi) &\approx \int_{-\frac{1}{2}L_{eff}}^{+\frac{1}{2}L_{eff}} I_{Str}(E,\theta,\phi,dx)\,dx \\ \rightarrow \quad L_{eff} &\approx \int_{-\infty}^{+\infty} \Omega_{app}(a,x)\cdot\Omega_{det}(a,x)\,dx \end{aligned} \tag{3.8}$$

abschätzen. In Abbildung 3.11 sind die sich nach dieser Abschätzung ergebenden effektiven Luftlängen in Abhängigkeit vom Abstand des Detektorkristalles zum einfallenden Synchrotronstrahl dargestellt. Mit eingezeichnet sind die Längen der effektiven Luftstrecken, die jeweils die Flächenbelegung aufweisen, die zur Erzeugung experimentell nachgewiesener Streuintensitäten notwendig sind. Die Berechnung dieser experimentellen effektiven Luftstrecken erfolgte unter Vernachlässigung der sich aus der Ausdehnung Luftstrecke ergebenden Änderung des Streuwinkels aber mit Berücksichtigung von Absorptionseffekten. Die hierzu notwendige Intensitätsnormierung erfolgte anhand der nachgewiesenen Fluoreszenzstrahlung eines bekannten Targets. Die mit eingetragenen experimentellen Unsicherheiten sind hierbei im wesentlichen auf die Unsicherheiten in dieser Intensitätsbestimmung zurückzuführen.

Die Übereinstimmung zwischen der nach Gleichung 3.8 unter Verwendung der experimentellen Größen berechneten und den sich experimentell ergebenden effektiven Luftlängen ist hierbei zufriedenstellend hoch. Insbesondere fällt auf, daß für den zumeist bei den Fluoreszenzanalysen verwendeten Abstandsbereich von 6 bis $10\,cm$ die Länge der effektiven Luftstrecke mit ca. $4.35\,cm$ annähernd konstant ist.

Die Intensität der die Fluoreszenz anregenden einfallenden Synchrotronstrahlung läßt sich anhand der nachgewiesenen Streustrahlungsintensität nun folgendermaßen bestimmen. Für eine zuvor nach Gleichung 2.10 berechnete spektrale Verteilung wird die sich nach Gleichung 2.21 ergebende Streuintensität bestimmt. Bei Streumessungen, die unter Normaldruck an Luft ausgeführt wurden, ist die Streuung an der für den jeweiligen Detektorabstand vorliegende effektive

---

Darstellung angedeutet, zu einer Abrundung der Verteilungsflanken kommen. Da der Kristalldurchmesser jedoch zumeist wesentlich kleiner als die Ausdehnung des apparativ begrenzten Bereiche ist, kann dieser Effekt in der Regel vernachlässigt werden.

Kapton Streutarget				d [μm]		
Herstellerangabe				127.0	±	5.0
Auswiegen				123.5	±	2.5
Streumessung	Abstand:	5.15	cm	122.8		
		6.15	cm	128.5		
		7.15	cm	126.2		
		8.15	cm	126.7		
		9.15	cm	128.2		
		10.15	cm	128.9		
	Mittelwert			126.9	±	2.3

Tabelle 3.2: Dicke des Streutargets für die Intensitätsbestimmung. Das Targetmaterial ist Kapton $(69.1\%C, 21.0\%O, 7.3\%N, 2.6\%H)$. Die Streumessungen erfolgten im Vakuum an dem unter 45^o zur Bahnebene geneigten Target. Die Bestimmung der für die Dickenberechnung benötigten einfallenden primären Intensität erfolgte anhand der Fluoreszenzstrahlung eines bekannten Targets. Die angegebenen Abstände beziehen sich auf die bei der jeweiligen Messung vorliegende Entfernung zwischen dem Auftreffpunkt der einfallenden Strahlung auf dem Streutarget und dem Kristall des Streustrahlungsdetektors.

Luftlänge mit zu berücksichtigen.[15] Um hierbei die Absorption der einfallenden und gestreuten Strahlung im gesamten streuenden System (d.h. Streutarget und Luft) zu berücksichtigen, sollte die Berechnung der gestreuten Intensität an einem theoretischen Gesamttarget erfolgen. Ein solches läßt sich durch die einfache Addition der Flächenbelegungen aller streuenden Elemente gewinnen. Zu beachten ist hierbei jedoch die unterschiedliche Targetgeometrie des eigentlichen Streutarget und der Luftstrecke. So würde die bei der Streuung am eigentlichen Target notwendige Korrektur auf die effektive Targetdicke in Strahlrichtung (siehe Gleichung 2.24) im gleichen Maße auf die Luftstrecke angewandt zu einer insgesamt zu großen streuenden Luftlänge führen. Um dies zu kompensieren, ist die effektive Luftlänge daher vor der Addition um den Geometriefaktor $|\sin\gamma_V \cdot \sin\gamma_H|$ zu verkürzen, wobei γ_V und γ_H die Winkel des eigentlichen Streutargets zu und in der Bahnebene des Beschleunigers darstellen. Die eigentliche Berechnung der Streuintensität kann dann für dieses Gesamttarget unter der Geometrie des eigentlichen Streutargets durchgeführt werden.

Die Intensität der einfallenden Synchrotronstrahlung ergibt sich dann aus den Verhältnis der experimentell nachgewiesenen Streustrahlungsintensität zu der derart theoretisch berechneten. Der hieraus resultierende Zahlenwert läßt sich direkt zur Normierung der die Fluoreszenz anregenden Strahlung verwenden, wobei gegenüber der Streustrahlungsberechnung nur noch zusätzliche Korrekturen bezüglich der Absorption im Streutarget und der zwischen Streu- und Fluoreszenztarget befindlichen Luftstrecke vorgenommen werden müssen.[16]

---

[15] Im normalerweise bei Fluoreszenzanalysen verwendeten Abständen des Streumonitors vom einfallenden Synchrotronstrahl von 6 bis 10 cm ist aufgrund der annähernden Konstanz der effektiven streuenden Luftlänge eine individuelle Anpassung dieser Größe an den speziellen Detektorabstand im allgemeinen nicht notwendig. Vielmehr reicht es im Normalfall aus, von der hierbei im Mittel vorliegenden effektiven Luftlänge von 4.35 cm auszugehen.

[16] Die Berechnung der durch das Blendensystem transmittierten Strahlung erfolgt bei der in Bonn betriebenen SYXRF durch das Programm [Spe90] nach der in Abschnitt 2.2 angegebenen Gleichungen. Die hierbei berechneten Werte beziehen sich jeweils auf die in einem Energiebereich von einem eV emittierte Intensität pro mA Beschleunigerstrom und s Meßzeit. Absorberkorrekturen und Intensitätsnormierung werden erst später bei der Berechnung der gestreuten Intensität durch das Programm [Str97] oder der produzierten Fluoreszenzintensität durch das Programm [Sxn90] ausgeführt. Sollte (aus welchen Gründen auch immer) die für die Intensitätsnormierung verwendete Streuintensität ihrerseits mit einem von einer mAs abweichenden Normierungsfaktor ausgeführt

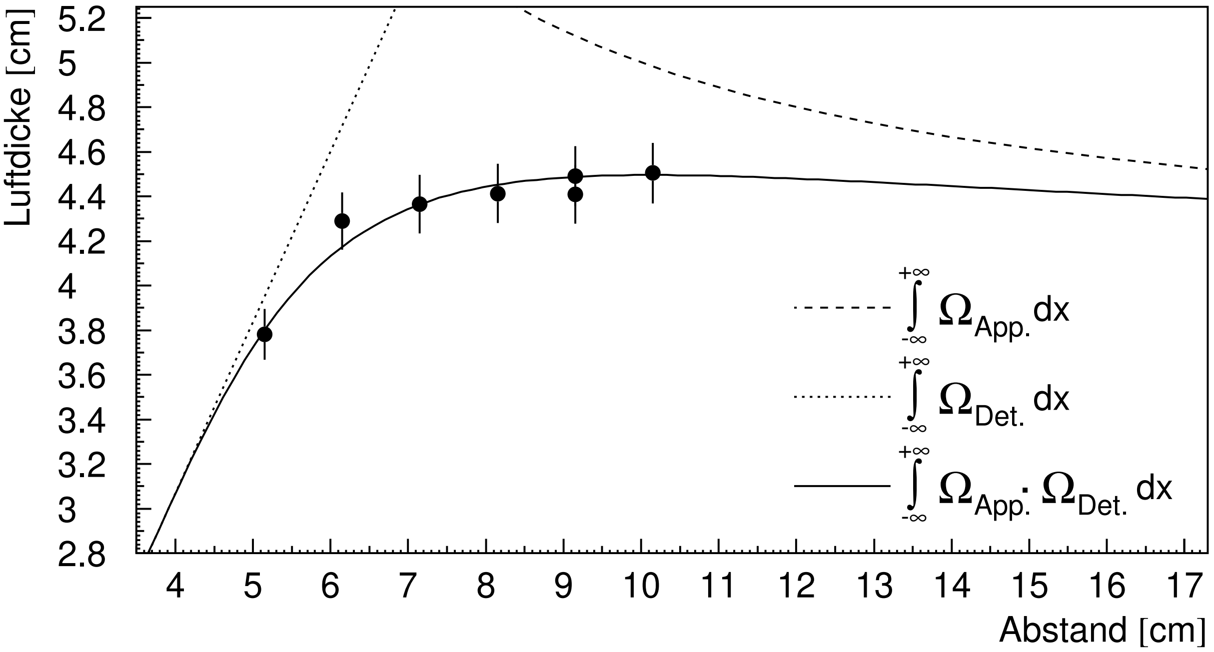


Abbildung 3.11: Effektive Länge der Luftstrecke, die zusätzlich zu den verwendeten Streutarget zu der nachgewiesenen Streustrahlungsintensität beiträgt. Die experimentellen Werte entstammen Messungen, bei denen auf die Verwendung des *eigentlichen* Streutargets verzichtet wurde. Ihre Bestimmung erfolgte unter der im Text angegebenen Näherung. Die Intensitätsnormierung beruht auf der gleichzeitig nachgewiesenen Fluoreszenzstrahlung eines bekannten Targets. Die mit eingezeichneten, theoretischen effektiven Luftstrecken ergeben sich bei Verwendung der experimentellen Größen für den Detektoröffnungswinkel (gepunktet) aus Gleichung 3.4, für den apparativen Öffnungswinkel (gestrichelt) aus 3.5 und für die gesamte effektive Luftstrecke (durchgezogen) aus 3.8.

Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist darin zu sehen, daß die angenommene spektrale Verteilung nur noch relativ in die Berechnung der produzierten Fluoreszenzstrahlung eingeht. Absolute Intensitätsunterschiede hingegen wirken sich gleichermaßen auf Streu- und Fluoreszenzintensität aus und gehen daher in den nach den oben dargelegten Verfahren bestimmten Normierungsfaktor mit ein. Dies ist, außer bei den bereits zuvor erwähnten Abschattungseffekten, auch bei nicht vollständig zutreffenden experimentellen Annahmen von entscheidender Bedeutung. Diese wirken sich vor allem auf die Berechnung der absoluten Intensitäten aus, wohingegen ihr Einfluß auf die jeweils berechneten Intensitätsverhältnisse deutlich weniger stark ausgeprägt ist.[17] Durch die Verwendung der Intensitätsnormierung läßt sich somit der Einfluß fehlerhafter und

---

worden sein, so ist dieser natürlich an den nach den obigen Verfahren bestimmten Intensitätswert anzumultiplizieren.

[17] Als Beispiel sei an dieser Stelle auf Abbildung 3.2 verwiesen. Eine Änderung der effektiven Elektronenstrahlbreite von r_{eff}= 3.0 mm auf r_{eff}= 5.0 mm führt demnach zu einer Intensitätseinbuße von annähernd 40%, wohingegen sich das jeweilige Verhältnis der 10keV zu 20keV Intensität zwischen beiden spektralen Verteilungen um weniger als 3 % ändert.

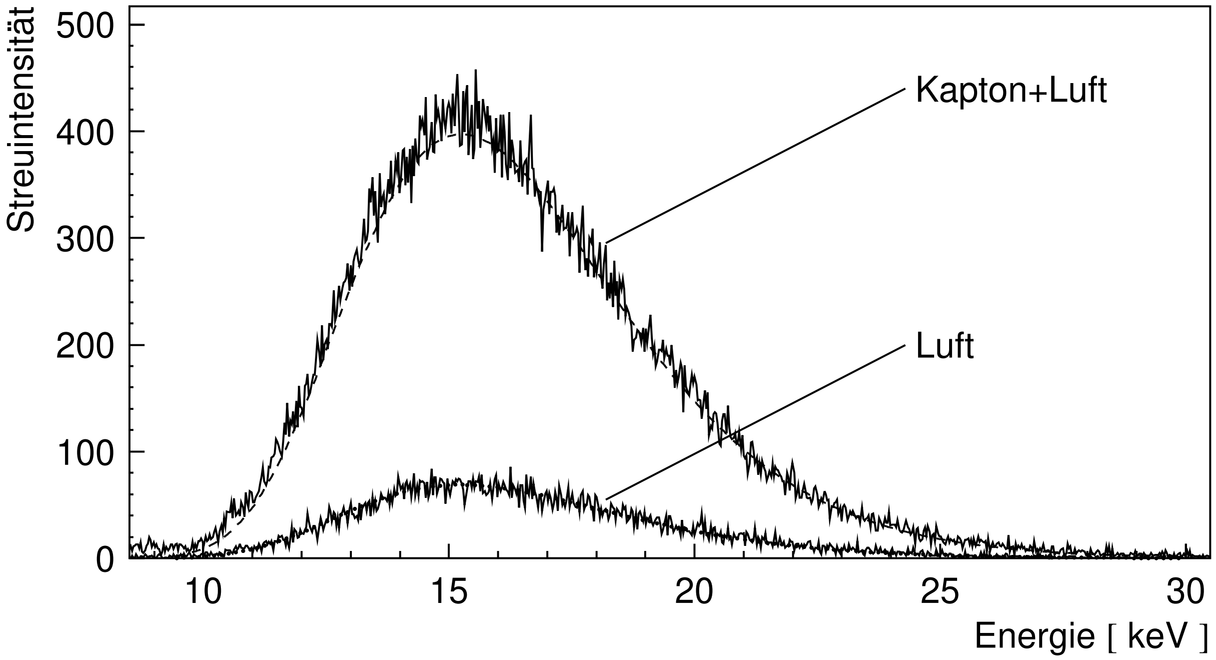


Abbildung 3.12: vom Streumonitor aufgenommene Strahlungsspektren der Streuung an Luft und $125\,\mu m$ Kaptonfolie und an Luft alleine. Der Messungen liegt die durch eine $400\,\mu m$ hohe Blende transmittierte, einfallende Synchrotronstrahlung bei einer effektiven Elektronenstrahlbreite von $r_{eff}= 2.4\,mm$ zugrunde. Beide Messungen sind auf einen integrierten Elektronenstrom von $1000\,mAs$ normiert. Der Detektorabstand betrug jeweils $8.15\,cm$. Hieraus ergibt sich eine effektive, streuende Luftlänge von $L_{eff} = 4.45\,cm$ (siehe Abbildung 3.11). Mit dargestellt sind außerdem die sich jeweils für die angegebenen experimentellen Parameter ergebenden theoretischen Streuverteilungen für die Streuung an Luft und Kapton (gestrichelt) und an Luft alleine (gepunktet).

unsicherer experimenteller Parameter deutlich senken, was sowohl der Reproduzierbarkeit als auch der Präzision der Fluoreszenzanalysen zu Gute kommt.

Ein weiterer Vorteil der Intensitätsbestimmung über den Streustrahlungsmonitor stellt die Tatsache dar, daß sich hierbei neben der absoluten Intensität der gestreuten Strahlung auch deren spektrale Verteilung bestimmen läßt. Dies wiederum ermöglicht Rückschlüsse auf die spektrale Verteilung der Strahlung, die zur Induzierung der Röntgenfluoreszenz zur Verfügung steht. Der Vergleich der theoretisch berechneten spektralen Verteilung der Streustrahlung mit der experimentell nachgewiesenen liefert hierbei wesentliche Informationen über die Qualität der in die Berechnung eingehenden Größen. So deuten etwa starke Abweichungen zumeist auf falsch angenommene experimentellen Parameter hin, wohingegen bei hoher Übereinstimmung etwaige Abschätzungen gestützt werden.[18] Für Effekte die sich nur geringfügig auf die spek-

---

[18] Streng genommen ist hierbei die Eindeutigkeit der Zuordnung der Eingangsgrößen zu der spektralen Verteilung nicht unbedingt gegeben, da unterschiedliche Kombinationen der Eingangsgrößen (effektive Elektronenstrahlbreite, Elektronenenergie, Bahnradius, Blendengröße und Position, etc...) zu gleichen oder zumindest ähnlichen spektralen Verteilungen führen können. Für die Fluoreszenzanalyse ist dies jedoch von untergeordneter Bedeu-

trale Verteilung der einfallenden Synchrotronstrahlung auswirken, wie etwa nur geringfügige Änderungen in der effektiven Elektronenstrahlbreite, ist die Aussagekraft dieses Verfahrens beschränkt und ermöglicht bestenfalls qualitative Aussagen (siehe Abbildung 3.6). Dahingegen lassen sich stärkere Einflüsse auf die spektrale Verteilung, wie sie sich etwa aus der Aufhärtung der Strahlung durch Absorber ergeben, hierdurch deutlich ablesen. Tatsächlich erfolgte, wie bereits in Abschnitt 3.2.2 dargelegt, die Bestimmung der Absorberdicken zumindest teilweise unter Verwendung experimenteller Streustrahlungsspektren. Insbesondere Verkippungen der zusätzlichen Alu-Absorber[19], die mit einer Verlängerung der effektiven Absorberdicke in Strahlrichtung einhergehen, lassen sich so erkennen und gegebenenfalls berücksichtigen.

Für die oben dargelegte Überprüfung der spektralen Verteilung ist natürlich eine genaue Energiekalibrierung des Streumonitors erforderlich. Es ist daher ratsam pro Meßschicht zumindest ein Spektrum einer Eichquelle mit dem Streumonitor aufzunehmen. In Einzelfällen kann es sogar angebracht sein, dieses Vorgehen in größeren Zeitabständen innerhalb einer Meßschicht zu wiederholen, um einen möglichen Drift der Verstärker- und Vielkanalelektronik ausschließen zu können.

3.3.3 Diodenarray

Wie bereits zuvor mehrfach dargelegt, hängt die spektrale Verteilung der für die Anregung der Fluoreszenzstrahlung verwendeten Synchrotronstrahlung von der effektiven Elektronenstrahlbreite im Beschleuniger (r_{eff}) ab. Da, wie ebenfalls bereits aufgezeigt, eine nach der Fundamentalparametermethode durchgeführte Fluoreszenzanalyse die Kenntnis der spektralen Verteilung der anregenden Strahlung erfordert, ist somit die Bestimmung der effektiven Elektronenstrahlbreite notwendig. Eine Möglichkeit hierzu stellt die bereits im Zusammenhang mit dem Blendensystem in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte Scanmessung dar. Diese erfordert jedoch sowohl die vollständige Verwendung der einfallenden Strahlung sowie aller normalerweise für den Nachweis der Fluoreszenzstrahlung verwendeten Systemkomponenten und kann daher nicht zusammen mit einer Fluoreszenzanalyse ausgeführt werden. Um bei laufenden Analysen dennoch eine Überwachung der effektiven Elektronenstrahlbreite durchführen zu können, ist als zusätzliches Diagnoseelement ein sogenanntes Diodenarray im Aufbau integriert.

Hierbei handelt es sich um vier identische Photodioden[20] vom Bautyp BPW 34 (Telefunken), die vertikal übereinander angeordnet sind. Die einzelnen Dioden befinden sich hierbei jeweils 2 und $4mm$ ober- und unterhalb der Mitte des Arrays. Die Mitte des Arrays selbst bildet eine $2mm$ hohe, vertikale Spaltblende. Diese erlaubt die ungehinderte Transmission der einfallenden und

---

tung, da es hierbei vor allem auf die Kenntnis der Intensität und spektralen Verteilung der anregenden Strahlung ankommt. Falsche Annahmen besitzen daher, sofern sie die tatsächlich vorherrschende anregende Strahlung hinreichend genau beschreiben, keinen Einfluß auf das Ergebnis der Analyse.

[19] Derzeit findet die Halterung und Auswahl der zusätzlichen Aluminiumabsorber über eine Dreh-Schieb-Kupplung statt. Diese bietet zwar einen sicheren Halt und eine, bei Messungen im Vakuum notwendige, Dichtigkeit bei gleichzeitiger einfacher und schneller Handhabung, kann aber bei mangelnder Sorgfalt auch zu der oben angesprochenen Verkippung der Absorber führen. Diese sind dann nicht mehr senkrecht zum Strahl positioniert, was zu der dargelegten Verlängerung der Absorberdicke in Strahlrichtung führt.

[20] Eigentlich sind im Array insgesamt sechs Dioden eingebaut. Die beiden außen liegenden Dioden werden jedoch aufgrund ihres großen Abstands zur Mitte des Arrays je nach Strahllage ganz oder zum Teil durch Strahlbegrenzungen, wie beispielsweise die Halterung des Eintrittsfensters, abgeschattet. Sie lassen sich daher kaum für die Strahldiagnostik verwenden und werden deshalb im folgenden nicht weiter behandelt.

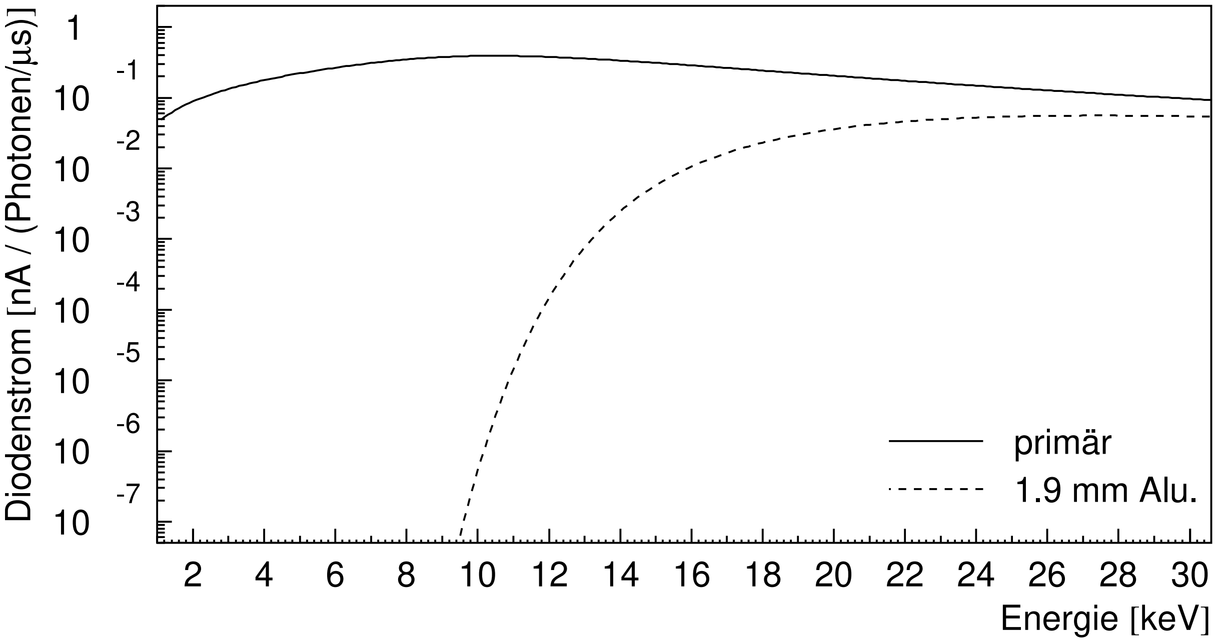


Abbildung 3.13: Ansprechwahrscheinlichkeit der für das Diodenarray verwendeten Photodioden. Dargestellt ist der jeweils erzeugte Diodenstrom in Abhängigkeit von der Energie der ionisierenden Röntgenstrahlung ohne (durchgezogen) und mit (gestrichelt) Berücksichtigung eines vorgelagerten 1.9 mm Aluminium-Absorbers. Die angegebenen Werte beziehen sich auf eine Sperrschicht, die eine Dicke von 200 μm und einen Neigungswinkel von 45^o gegenüber der einfallenden Strahlung besitzt. Der Darstellung liegen die absoluten Energieabsorptionsquerschnitte nach [Sto70] und eine mittlere Ionisationsenergie von $3.62\,eV$ für Silizium bei $300^o\,K$ zugrunde.

zur Anregung der Fluoreszenz verwendbaren Strahlung innerhalb dieses vertikalen Bereiches. Die eigentliche Begrenzung auf die für die Fluoreszenzanalyse gewünschte Strahlgröße erfolgt dann durch das dahinter liegende Blendensystem. Die vertikale Position des gesamten Diodenarrays läßt sich über eine Mikrometerschraube einstellen und so an die Position der Blende und des Elektronenstrahls anpassen.

Die Verwendung der Dioden selbst erfolgt nach dem Prinzip einer Ionisationskammer. Hierbei wird die Anzahl der durch die einfallende Strahlung erzeugten Elektronen-Lochpaare durch den bei angelegter Spannung erzeugten Ionisationsstrom bestimmt. Dieser wiederum läßt sich durch den Spannungsabfall über einem auf Masse geschalteten Wiederstand ermitteln. Die Überprüfung der Linearität des Ionisationsstroms in den Dioden bezüglich Intensität und Energie der einfallenden Strahlung sind ebenso wie die nötige Kalibrierung der Ansprechwahrscheinlichkeiten der einzelnen Dioden zueinander in [Hei95] ausführlich dargestellt.

Zur Aufhärtung der nachzuweisenden Strahlung sind den Dioden, nicht aber der Spaltblende in der Mitte des Arrays ein jeweils 1.7 mm dicker Aluminiumabsorber vorgelagert. Zusammen mit dem Eintrittsfenster ergibt sich somit eine gesamte Absorberdicke von 1.9 mm Aluminium. Die Aufhärtung der Strahlung dient hierbei der Unterdrückung des Nachweises der niederenergetischen Anteile der insgesamt einfallenden Synchrotronstrahlung. Die gesamte Ansprechwahrscheinlichkeit einer einzelnen Diode in Abhängigkeit von der Strahlungsenergie ohne und mit vorgelagerten Aluminium-Absorber ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Für Elektronenenergien von $2.3\,GeV$ ergibt sich hiernach eine mittlere Energie der von den Dioden nachgewiesenen Strahlung von $17.6\,keV$.

Die vertikale Anordnung der Dioden ermöglicht den Nachweis der gesamten Strahlungsintensität für unterschiedliche vertikale Strahlablagen und so die Bestimmung der effektiven Elektronenstrahlbreite. Hierzu kann das vertikale Intensitätsprofil, wie bislang durch die Scanmessungen bestätigt, als weitgehend normalverteilt angenommen werden. Unter dieser Annahme läßt sich dessen, in Zukunft als experimentell bezeichnete, Halbwertsbreite mittels Gauß-Fit anhand der Efficiency korrigierten Diodenströme und der bekannten Diodenpositionen bestimmen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die so bestimmte Intensitätsverteilung nicht direkt der Dichteverteilung der Elektronen im Beschleuniger, sondern vielmehr deren Faltung mit der natürlichen Divergenz der Synchrotronstrahlung entspricht. Aufgrund der bereits gemachten Annahme, daß diese Faltung einer Normalverteilung entspricht, stellt deren Halbwertsbreite gemäß der Fehlerfortpflanzung nach Gauß die quadratische Summe der Halbwertsbreiten der Einzelverteilungen dar. Dementsprechend ergibt sich r_{eff} nach:

$$r_{eff} = \sqrt{\mathrm{HWHM}_{exp}(E)^2 - \mathrm{HWHM}_{nat}(E,a)^2} \tag{3.9}$$

wobei $\mathrm{HWHM}_{exp}(E)$ der experimentell nachgewiesenen vertikalen Halbwertsbreite des Strahlprofils für die Röntgenenergie E entspricht. $\mathrm{HWHM}_{nat}(E,a)$ stellt die Halbwertsbreite der Verteilung dar, die sich aufgrund der natürlichen Divergenz $\Psi_c(E)$ im Abstand a vom Quellpunkt der Synchrotronstrahlung ergibt.

Für die mittlere Energie der von den Dioden bei $2.3\,GeV$ nachgewiesenen Intensität von $17.6\,keV$ beträgt die natürliche Strahlungsdivergenz $\Psi_c = 68.11\,mrad$, was zu einer natürlichen Halbwertsbreite von $\mathrm{HWHM}_{nat} = 917\,\mu m$ am Diodenarray (Abstand zum Quellpunkt $a = 16.17\,m$) führt.

Diese Korrektur ist außer beim Diodenarray auch bei den aus den Scanmessungen gewonnenen, experimentellen Halbwertsbreiten auszuführen. Hier ist natürlich die Strahlungsdivergenz der Energie zu verwenden, die im wesentlichen zur Anregung der nachgewiesenen Fluoreszenzstrahlung beiträgt. Als Abstand ist hierbei die Wegstrecke zwischen Quellpunkt und Blendensystem ($a = 16.3\,m$) zu wählen, da an dieser Stelle die eigentliche Abrasterung der Synchrotronstrahlung stattfindet. Bei den üblicherweise an der Ag$K\alpha$ Linie ausgeführten Scanmessung beträgt die natürliche Strahlungsdivergenz bei einer Elektronenenergie von $2.3\,GeV$ $\Psi_c(E_{abs}(\mathrm{Ag}K) = 25.5\,keV) = 56.6\,mrad$, woraus sich eine natürliche Halbwertsbreite von $\mathrm{HWHM}_{nat} = 768\,\mu m$ ergibt (siehe auch Tabelle 2.1).

In den Abbildungen 3.14 und 3.15 sind die experimentell durch Scanmessungen und mittels Diodenarrays ermittelten Halbwertsbreiten für unterschiedliche Elektronenströme dargestellt. Mit eingetragen sind die sich nach der Korrektur bezüglich der natürlichen Strahlungsdivergenz ergebenden effektiven Elektronenstrahlbreiten r_{eff}. Hierbei fällt auf, daß die mit den Diodenarray bestimmten Elektronenstrahlbreiten systematisch über denen liegen, die sich aus Scanmessungen unter vergleichbaren Strahlbedingungen ergeben. Dieser Effekt ist bereits seit einiger Zeit bekannt [Hei95]. Er ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß der Nachweis der Intensität nicht ausschließlich für die jeweilige diskrete vertikale Position der Diode erfolgt. Vielmehr besitzen

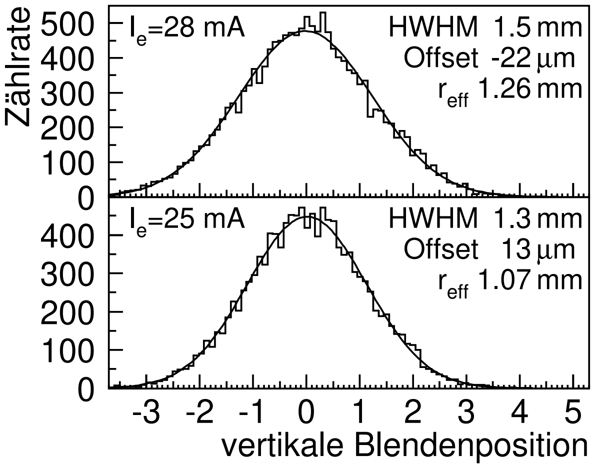


Abbildung 3.14: Vertikale Strahlprofile bestimmt anhand der $Ag\ K\alpha$ Fluoreszenzintensität bei unterschiedlichen vertikalen Blendenpositionen (Scanmessung). Die Kanalbreite entspricht einer jeweiligen Positionsänderung um 100 μm. Die effektiven Elektronenstrahlbreiten wurden nach der im Text beschriebenen Korrektur für eine natürliche Strahlungsbreite von $\mathrm{HWHM}_{nat} = 768 \mu m$ bestimmt. Mit angegeben ist der bei der jeweiligen Messung vorherrschende Elektronenstrom. Die Messungen wurden im Frühjahr 1998 nach der Umstellung der Beschleunigerparameter bei einer Elektronenenergie von $2.3\,GeV$ durchgeführt.

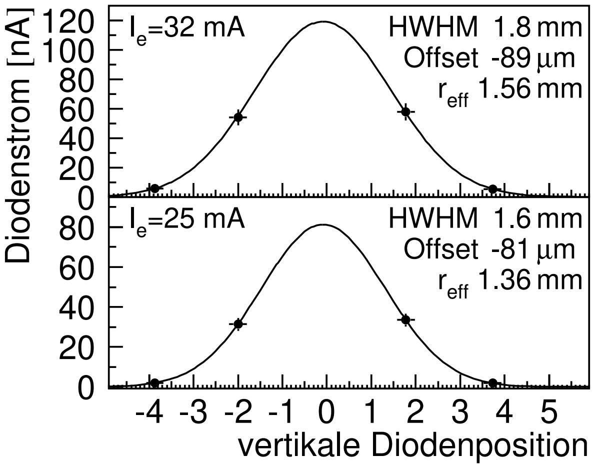


Abbildung 3.15: Sich nach dem Diodenarray ergebende vertikale Strahlprofile. Dargestellt sind die Ionisationsströme in den Dioden und die sich hiernach durch Gauß-Fit ergebende Verteilungen. Die effektive Elektronenstrahlbreite wurde nach der im Text beschriebenen Korrektur für eine natürliche Strahlungsbreite von $\mathrm{HWHM}_{nat} = 917\,\mu m$ bestimmt. Mit angegeben ist der bei der jeweiligen Messung vorherrschende Elektronenstrom. Die Messungen entstammen der selben Meßschicht wie die unter 3.14 dargestellten Scanmessungen, wurden jedoch bei einem anderen Füllzyklus aufgenommen.

die Dioden auch eine geringe aber nicht verschwindende Nachweiswahrscheinlichkeit auf die Strahlung, die zwischen der jeweiligen Diodenposition und der Mitte des Diodenarrays auftrifft. Diese Nachweis-Flanken sind vermutlich auf sekundär Strahlung, wie sie etwa bei der Streuung oder Fluoreszenz auftritt, zurückzuführen. Sie wirken sich in einer Erhöhung der gesamten, von der jeweiligen Diode nachgewiesenen Intensität aus. Hierdurch wiederum wird die beobachtete Zunahme der Elektronenstrahlbreite vorgetäuscht.

Deutlicher wird die anhand des Diodenarray systematisch zu groß bestimmte Elektronenstrahlbreite besonders, wenn, wie in Abbildung 3.16 dargestellt, die bezüglich der natürlichen Divergenz korrigierten Strahlbreiten, wie sie sich nach den Diodenarray und den Scanmessungen ergeben, gemeinsam gegen den jeweiligen Elektronenstrom aufgetragen werden. Insbesondere die Scanmessungen lassen hierbei einen über kürze Zeiträume hinweg annähernd linearen Zusammenhang zwischen Elektronenstrom und Elektronenstrahlbreite vermuten. Nimmt man diesen an, und geht man weiterhin von einen konstanten Wert aus, um den die nach den Diodenarray bestimmten effektiven Strahlbreiten zu groß sind, so ergibt sich dieser zu $\Delta_{Dio} = 150\,\mu m$.

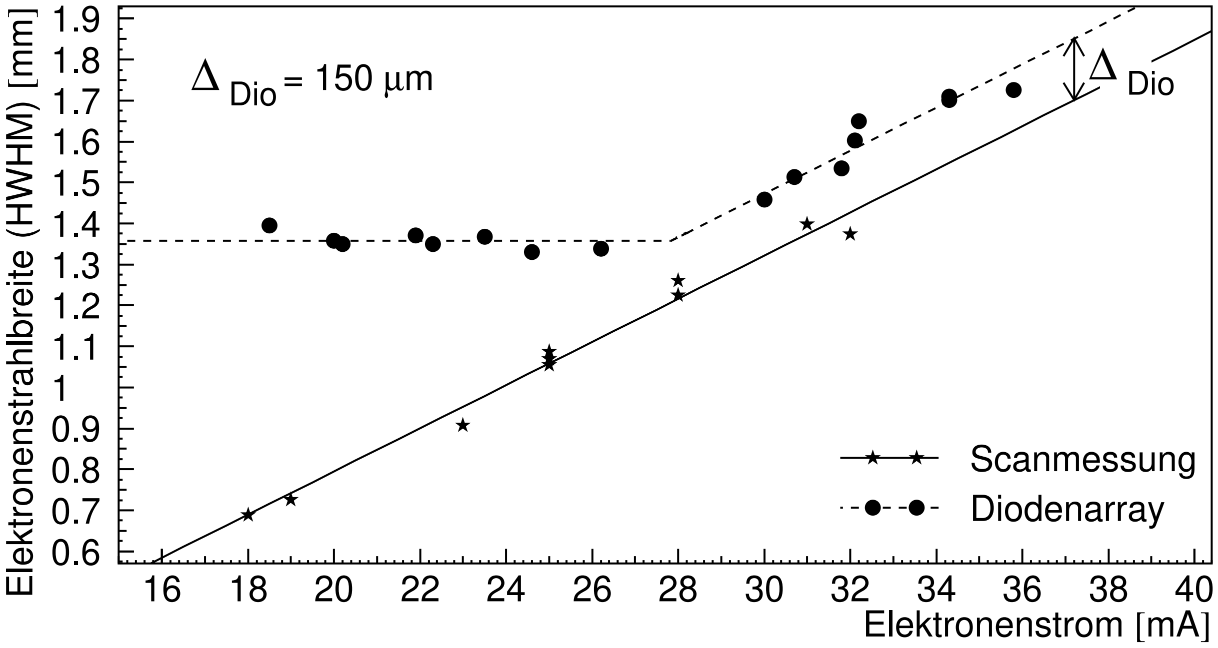


Abbildung 3.16: Effektive Elektronenstrahlbreiten (r_{eff}) in Abhängigkeit vom Elektronenstrom. Dargestellt sind die sich aus den Scanmessungen (Sterne) und nach den Meßwerten des Diodenarray (Punkte) ergebenden Werte nach Korrektur auf die natürliche Strahlungsdivergenz. Die Konstanz der mittels des Diodenarrays bestimmten Strahlbreiten bei Elektronenströmen kleiner 28 mA ist auf dessen mangelnde Sensitivität auf schmale Elektronenstrahlbreiten zurückzuführen. Der angegebene Wert von $\Delta_{Dio} = 150\,\mu m$, um den die mittels Diodenarrays bestimmten Strahlbreiten zu groß erscheinen, wurde unter der Annahme von dessen Konstanz und des durch die Scanmessungen implizierten linearen Zusammenhangs zwischen Strom und Strahlbreite bestimmt.

Die in Abbildung 3.16 dargestellten Werte entstammen Messungen, die im Frühjahr 1998 erfolgten, also nach der bereits erwähnten Umstellung der Maschinenparameter des Beschleunigers. Die bis dato unerreicht schmalen effektiven Elektronenstrahlbreiten um 1 mm sind wohl auf diesen Umstand zurückzuführen. Inwieweit derartig hohe Strahlqualitäten auch in Zukunft erreicht werden und ob sich der angenommene lineare Zusammenhang zwischen Elektronenstrom und Elektronenstrahlbreiten weiterhin, vor allem auch bei höheren Strömen, beobachten läßt, müssen zukünftige Analysen zeigen. Weiterhin ungeklärt ist auch, ob, falls nun eine derartige feste Beziehung zwischen Elektronenstrom und r_{eff} existiert, dieser auch über längere Zeiträume hinweg (d.h. über die Dauer einer Meßschicht hinaus) gleichbleibend konstant ist.

Die unerwartet niedrigen Elektronenstrahlbreiten zeigen jedoch auch ein weiteres Manko des Diodenarrays auf. Aufgrund des relativ großen vertikalen Abstands der Dioden, der sich bautechnisch leider nicht vermeiden läßt, ist das Array hauptsächlich auf Strahlbreiten zwischen 1.4 und 4.0 mm sensitiv. Bei kleineren Strahlbreiten hingegen ist deren Bestimmung mittels Gauß-Fit anhand der hierbei vorgegebenen Stützstellen nicht mehr möglich. In Abbildung 3.16 zeigt sich dies darin, daß sich nach dem Diodenarray für alle Elektronenströme kleiner $28\,mA$ ein konstanter Wert von $r_{eff} \approx 1.2\,mm$ für die effektive Elektronenstrahlbreite ergibt. Dahingegen fallen die mittels Scanmessung bestimmten Strahlbreiten auch in diesem Bereich mit abnehmenden Strom weiterhin ab.

Sollte die Umstellung der Beschleunigerparameter zu einer dauerhaften Verbesserung der Strahlqualität geführt haben und auch in Zukunft derart schmale Elektronenstrahlbreiten zu beobachten sein, so ist deren Bestimmung mittels des Diodenarrays nur noch eingeschränkt, d.h. bei hohen Strömen und den damit verbundenen größeren Strahlbreiten, möglich. Aufgrund bautechnischer Gründe, die sich vor allem aus den Abmessungen der Photodioden ergeben, sind einem möglichen Umbau des Arrays Grenzen gesetzt. Eine nennenswerte Steigerung der Sensitivität auf effektive Elektronenstrahlbreiten im Bereich eines Millimeters ist daher auf diesem Wege kaum zu realisieren. Vielmehr erfordert die Bestimmung derart schmaler Strahlbreiten andere Arten der Diagnostik. Eine Möglichkeit hierzu stellt das bereits in Abschnitt 3.1.2 vorgestellte *Online-Polarimeter* dar.

Neben der Möglichkeit, anhand der Breite des beobachteten vertikalen Intensitätsprofils die effektive Elektronenstrahlbreite zu bestimmen, läßt sich mittels des Diodenarrays auch die Lage des Intensitätsmaximums bestimmen. Da hierbei vor allem das Intensitätsverhältnis der in den beiden mittleren Dioden erzeugten Ionisationsströme entscheidend ist, sollte diese Positionsbestimmung darüber hinaus weit weniger anfällig gegenüber schmalen Elektronenstrahlbreiten sein und somit auch zukünftig weitgehend verläßliche Werte liefern. Gerade diese Positionsbestimmung ist von entscheidender Bedeutung, da sie Rückschlüsse auf einen möglichen vertikalen Offset der gewählten Blende gegenüber der Strahlmitte erlaubt. Der Einfluß eines solchen Offsets auf die spektrale Verteilung der transmittierten Synchrotronstrahlung wiederum ist ähnlich ausgeprägt wie der der Elektronenstrahlbreite (siehe Abbildung 3.7 und 3.8). Die Strahldiagnostik mittels Diodenarray ist daher, selbst wenn sie im konkreten Fall keine Rückschlüsse auf die vorliegende Strahlbreite erlaubt, allein schon wegen der Bestimmung eines möglichen Offsets der Blende durchaus sinnvoll und angebracht.

3.4 Targethalterung und Justage

Einer der größten Vorteil der SYXRF, ihre absolut Zerstörungsfreiheit, ist aus archäologischer Sicht nur gegeben, wenn auch auf einer Probenentnahme verzichtet werden kann. Dies macht es jedoch nötig, die Fluoreszenzanalyse an den unpräparierten Gesamtobjekt auszuführen. Da es sich hierbei um Gegenstände unterschiedlichster Form, Größe und Materialzusammensetzung handelt, erfordert dies ein Höchstmaß an Flexibilität von Targethalterung und Justage. Hierbei ist nicht nur für eine möglichst sichere und schonende Lagerung des zu untersuchenden Objektes, sondern auch für eine hinreichend exakt definierte Meßgeometrie zu sorgen. Aufgrund der in Abschnitt 2.1 dargestellten Matrixeffekte ist dabei neben dem Detektorabstand vor allem die Orientierung der Targetoberfläche an der untersuchten Stelle bezüglich der einfallenden und nachgewiesenen Strahlung von Bedeutung. Darüber hinaus sollte sich mit der Halterung natürlich auch das zu untersuchende Objekt jeweils so positionieren lassen, daß sich von diesen jede gewünschte, zugängliche[21] Stelle gezielt analysieren läßt.

---

[21] Um den Vorteil der hohen Sensitivität der SYXRF ausnutzen zu können, ist es notwendig, die Fluoreszenzstrahlung im Minimum der Streuung nachzuweisen. Hieraus jedoch ergibt sich ein fester Winkel von 90° zwischen

Der in Bonn für SYXRF-Analysen verwendete Aufbau verfügt dem entsprechend über eine Vielzahl von Einrichtungen, die der Targethalterung und Positionierung dienen. Die wesentlichen hierbei zur Verfügung stehenden Komponenten, ihr Aufbau und ihre Einsatzgebiete sollen im folgenden kurz vorgestellt werden.

3.4.1 Freie Targethalterungen

Unter den freien Targethalterungen sind die Einrichtungen zu verstehen, die eine weitgehend beliebige Positionierung des zu untersuchenden Objekt erlauben. Eine Einschränkung der Meßgeometrie, wie bei den später vorgestellten definierenden Targethaltern, findet nicht statt. Sie sind im allgemeinen äußerst Flexibel bezüglich der Form, Größe und Materialzusammensetzung des zu untersuchenden Objektes. Die in Bonn verwendeten freien Targethalter bestehen hierbei im wesentlichen aus zwei Komponenten: zum einen dem *eigentlichen* Targethalter, der das zu untersuchende Objekt lagert und fixiert, zum anderen aus einem Unterbau, mit dem Halter und Objekt gemeinsam positioniert werden.

Unterbau

Die tragende Komponente des Unterbaus stellt ein ca. $50\,cm$ langer und $16\,cm$ breiter Aluminiumarm dar. Dieser läßt sich über einen Analogmotor in der Höhe um knapp $50\,cm$ verfahren. Hierauf ist ein horizontal angeordneter Verschiebeschlitten befestigt, der unter 45^o zur einfallenden Strahlung verläuft. Er ermöglicht die grobe Justierung des Targets in der Ebene. Für eine genauere Positionierung ist wiederum auf diesem ein Kreuztisch angebracht. Den Abschluß schließlich bildet ein Goniometer, mit dem sich der gewünschte Targetwinkel einstellen und definiert variieren läßt.

Standardhalterung

Bei der Standardhalterung handelt es sich um einen vielseitig einsetzbaren Positioniertisch mit einer Kantenlänge von $16cm \times 10cm$. Er verfügt über eine Klemmvorrichtung, mit der sich kleinere, flache Objekte bis zu einer Dicke von ca. $3\,mm$ direkt einspannen lassen. Die Vorderkante dieser Klemmvorrichtung erstreckt sich hierbei über die gesamte Länge des Positioniertisches und ist als Anschlagleiste ausgearbeitet. Zusätzliche Winkel und Anschläge, die sich am Positioniertisch befestigen lassen, ermöglichen die Halterung von Objekten, die aufgrund ihrer Form, Größe oder Empfindlichkeit nicht oder nur unzureichend durch die Klemmvorrichtung fixiert werden können. Schließlich besteht darüber hinaus natürlich noch die Möglichkeit, das zu untersuchende Objekt einfach direkt auf den Positioniertisch stehend oder liegend zu lagern. Da sich in solchen Fällen die Anschlagleiste jedoch zumeist nur als *optische* Orientierungshilfe verwenden läßt, ist hierbei mit einem erhöhten Fehler im Targetwinkel zu rechnen.

Unterhalb des eigentlichen Positioniertisches ist ein ausgedehntes Leuchtstofftarget angebracht, das sich in einer Flucht mit der Anschlagkante befindet. Dies ermöglicht eine exakte

---

der einfallenden Primärstrahlung und der nachgewiesenen Fluoreszenzstrahlung. Stellen, die sich etwa in ausgeprägten Vertiefungen befinden, lassen sich daher mit dieser Methode nicht analysieren.

Kalibrierung des Goniometers bezüglich des Targetwinkels. Hierzu werden zunächst der Targethalter und Goniometer so zueinander positioniert, daß sich eine auf der Mitte des Leuchtstofftargets angebrachte Markierung exakt über der Drehachse des Goniometers befindet. Als nächstes sind Goniometer und Targethalter gemeinsam mittels des Kreuztisches so zu positionieren, daß die einfallende Synchrotronstrahlung genau auf eben diese Markierung auftrifft. Nun ist nur noch der Winkel am Goniometer solange zu verändern, bis die einfallende Synchrotronstrahlung möglichst streifend auf das Leuchtstofftarget auftrifft. Der so eingestellte Winkel entspricht dann, auf wenige *mrad* genau, einem Targetwinkel von 0^o.

Ikonenhalter

Größere Objekte, vorzugsweise Bilder, lassen sich auf einem sogenannten Ikonenhalter lagern. Hierbei handelt es sich um eine $40\,cm \times 20\,cm$ große Aluminiumplatte. Die Befestigung des zu untersuchende Objektes erfolgt durch $45\,cm$ hohe abgepolsterte Winkel. Diese wiederum lassen sich innerhalb von Führungsschlitzen frei bewegen und mittels Klemmschrauben fixieren.

Der Ikonenhalter verfügt über keine zusätzlichen Komponenten zur Justage oder Kalibration des Targetwinkels. Dementsprechend liegt der zu erwartende Winkelfehler bei ebenen Targets deutlich über den der Standardhalterung.

Arbeitsplatte

Für noch größere Objekte bis zu etwa einem Meter Kantenlänge läßt sich schließlich eine Arbeitsplatte aus Kunststoff beschichteten Preßspan direkt auf dem Trägerarm aufschrauben. In diesem Fall besteht jedoch nicht mehr die Möglichkeit, die anderen Komponenten des Unterbaues zur Positionierung des Targets zu verwenden. Diese muß daher ungeführt durch Verschiebung des zu untersuchenden Objektes auf der Arbeitsplatte selbst erfolgen. Die eigentliche Fixierung des zu analysierenden Gegenstandes muß entweder durch speziell angefertigte Halterungen (siehe z.B. [Faß97]) oder mittels einfacher Hilfsmittel wie Klemmen, Zwingen oder Bänder erfolgen.

3.4.2 Definierende Targethalterungen

Neben der freien Targethalterungen lassen sich auch solche verwenden, bei denen die Meßgeometrie vollständig oder zum Teil bereits vorgegeben ist. Für den in Bonn betriebenen SYXRF-Aufbau beschränken derartige Targethalterungen die Meßgeometrie auf den üblicherweise auch bei freier Targetpositionierung verwendeten Targetwinkel. Die Targetoberfläche ist hierbei jeweils um 45^o gegenüber der einfallenden primären und der nachgewiesenen Fluoreszenzstrahlung geneigt. Der Einsatz dieser im folgenden als definierend bezeichneten Targethalterungen liegt darin, daß sich hierdurch Messungen unter fest definierter und vollständig reproduzierbarer Meßgeometrie bei einem vergleichsweise geringen Justageaufwand realisieren lassen. Dahingegen sind sie verglichen mit den freien Targethalterungen relativ unflexibel. Insbesondere ist ihre Einsatzmöglichkeit oftmals auf eine relativ kleine Gruppe von Objekten begrenzt. Der unter 3.4.1 beschriebene Unterbau findet bei den derzeit verfügbaren definierenden Targethalterungen keine direkte Verwendung. Statt dessen werden diese unmittelbar über Plexiglasröhren an Strahlrohr und Detektor angeflanscht.

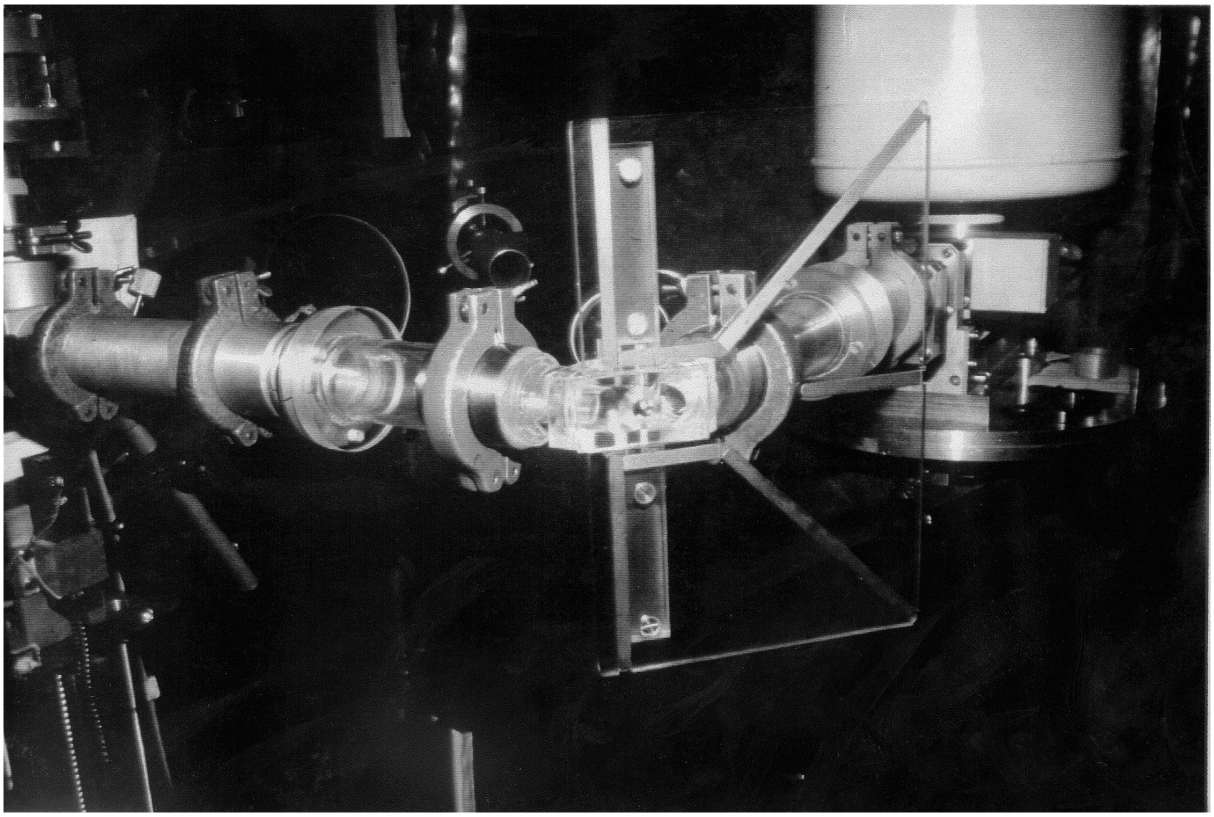


Abbildung 3.17: Foto des montierten Seitenhalters. Im Bildhintergrund sind der Fluoreszenzdetektor (rechts) und der Justagelaser (links) zu erkennen.

Blatthalter

Die wohl am häufigsten verwendete definierende Targethalterung stellt wohl der sogenannte Blatt- oder Seitenhalter dar, mit dem unter anderen alle in Kapitel 4 vorgestellten Frühdruckanalysen ausgeführt wurden. Hierbei handelt es sich um eine Plexiglasplatte, in die Eisenstreifen eingelassen sind. Diese erlauben es, das zu untersuchende Objekt mittels kleiner Magnete zu fixieren. Dem entsprechend ist die Einsatzmöglichkeit dieser Halterung auf Papierbögen, Stoffstücke und vergleichbare Objekte weitestgehendst beschränkt. Darüber hinaus lassen sich hiermit anders geartete, ebene Target allenfalls haltern, wenn man sie zuvor auf einem Bogen Papier oder ähnlichem fixiert. Der Seitenhalter selbst wird, wie bereits zuvor dargelegt, mittels Plexiglasröhren an Detektor und Strahlrohr angeflanscht. Die Meßgeometrie ist hierbei auf einen Targetwinkel von 45^0 beschränkt. Statt der im Normalfall aus einem einfachen Loch mit $9\,mm$ Durchmesser bestehenden Strahldurchführung läßt sich im Seitenhalter auch ein Vakuumfenster aus $15\,\mu m$ Kaptonfolie einsetzen, was eine Messung bei vollständig evakuierter Strahlführung ermöglicht. Ein Foto des montierten Seitenhalters findet sich in Abbildung 3.17.

Ist das zu untersuchende Blatt Bestandteil eines Buches, so ist selbstverständlich auch für dessen schonende Lagerung zu sorgen. Hierzu dient der sogenannte Buchhalter. Dieser gestattet die sichere Halterung selbst des nicht ganz geöffneten Buches. Das zu untersuchende Blatt steht

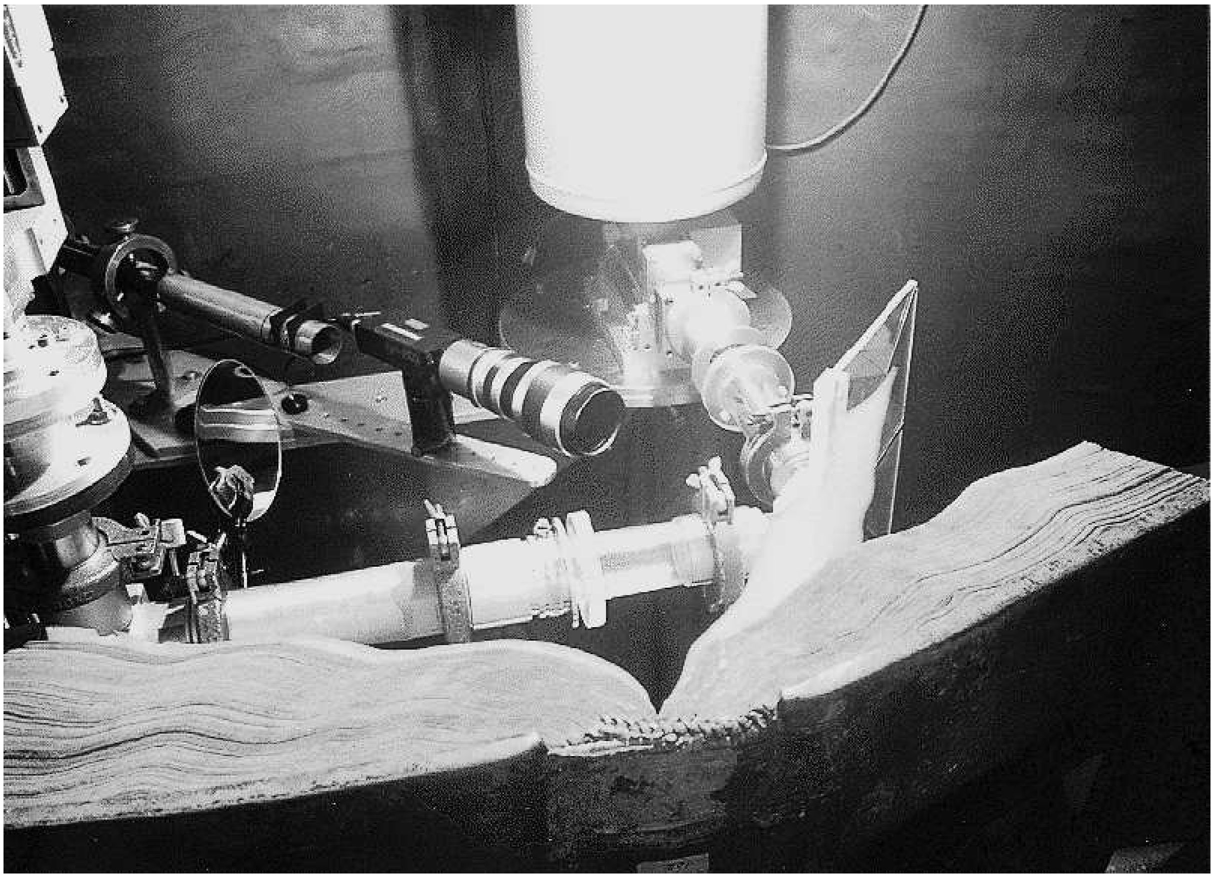


Abbildung 3.18: SYXRF-Meßplatz mit justierter Inkunabel. Im Bildvordergrund ist die im Buchhalter gelagerte Inkunabel zu erkennen. Das zu untersuchende Blatt ist am Seitenhalter (linke Bildhälfte) fixiert. Die anregende Synchrotronstrahlung fällt durch das Strahlrohr in der Mitte der linken Bildhälfte auf die zu untersuchende Stelle. Der Nachweis der induzierten Fluoreszenzstrahlung erfolgt mit dem Halbleiterdetektor in der hinteren Bildmitte. Im linken Bildhintergrund sind der Justagelaser und rechts daneben die Videokamera zu sehen.

hierbei heraus und läßt sich so am Blatthalter fixieren. Der Buchhalter selbst wird auf dem unter 3.4.1 erwähnten Schlitten montiert. Über Schlitten und Hubarm des Unterbaues läßt sich das Buch so positionieren, daß die jeweils gewählte Meßstelle des zu untersuchenden Blattes auf den Strahlfleck justiert werden kann, ohne daß hierdurch zusätzliche mechanische Belastungen auftreten. Abbildung 3.18 zeigt ein im Buchhalter gelagertes Buch mit einer am Seitenhalter fixierten Seite. Das Foto wurde während einer der in Abschnitt 4.2.1 vorgestellten Messungen aufgenommen.

Vakuumkammer

Um Analysen unter Luftabschluß ausführen zu können, steht eine Vakuumkammer zur Verfügung. Bei dieser handelt es sich um einen Topf aus Plexiglas mit ca. 2.5 Litern Fassungsvermögen und einem Innendurchmesser von 18 cm. Der hierzu passende *Deckel* wird wie der Seitenhalter über Plexiglas Rohre an Detektor und Strahlrohr angeflanscht. Das gesamte System läßt sich über das Strahlrohr evakuieren. Die eigentliche Targethalterung stellt eine runde Kunstoffplatte dar, auf der sich das zu untersuchende Target mittels dreier Klemmvorrichtungen fixieren läßt. Diese Kunstoffplatte wiederum ist an einem Stempel befestigt, der in einer Gleitschiene im Vakuumtopf geführt wird und sich über eine Rändelmutter fixieren läßt. Eine Analyse im Vakuum ist erforderlich, wenn man die Absorption der erzeugten Fluoreszenzstrahlung in der ansonsten zwischen Detektor und Target liegenden Luftstrecke vermeiden will. Da die Absorption in Luft vor allem für Strahlungsenergien $\leq 3\,keV$ besonders stark ausgeprägt ist, empfehlen sich derartige Messungen speziell für den Nachweis der Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente ($Z \leq 18$). Hierbei ist jedoch aber auch zu bedenken, daß für den Energiebereich dieser Strahlung auch die Nachweiswahrscheinlichkeit der verwendeten Detektoren nicht nur äußerst gering, sondern auch im allgemeinen nicht exakt bekannt ist (siehe Abschnitt 3.5.1). Die Empfindlichkeit und Genauigkeit, mit der sich derart leichte Elemente mit der SYXRF nachweisen lassen, ist daher, auch bei Messungen unter Luftabschluß, eher gering. Hinzu kommt, daß bei Messungen im Vakuum bei jedem Wechsel der zu untersuchenden Stelle oder des zu untersuchenden Objektes die Vakuumkammer zuvor belüftet und anschließend erneut evakuiert werden muß. Die hierauf entfallende Zeit geht auf Kosten der Meßzeit oder des Probendurchsatzes. Man sollte sich daher zuvor stets genau überlegen, ob die eher geringen Vorteile einer Messung im Vakuum tatsächlich den hierdurch zu erwartenden Verlust an Statistik rechtfertigen.

3.4.3 Justage

Um das zu untersuchende Objekt so zu positionieren, daß die anregende Synchrotronstrahlung genau den Punkt trifft, der analysiert werden soll, muß der Auftreffpunkt der Strahlung während der Justage erkennbar sein. Dies geschieht mit Hilfe von Justagelasern. Hierzu wird zunächst mittels eines Photopapieres, das sich unter Einwirkung von Röntgenstrahlung selbständig verfärbt, der Auftreffpunkt der Synchrotronstrahlung am Targetort bestimmt. Auf diese sogenannte Strahlaufnahme werden dann die Justagelaser ausgerichtet. Da sich die beiden Laser nicht in einer Flucht befinden, sondern in etwa 1 m Abstand vertikal übereinander angeordnet sind, definiert der Schnittpunkt beider Laserstrahlen den exakten Meßpunkt.[22] Um den Nachweis der Fluoreszenzstrahlung möglichst im Minimum der Streuung auszuführen, ist, wie bereits mehrfach dargelegt, ein Winkel von 90^o zwischen einfallender und nachgewiesener Strahlung notwendig. Bei einer freien Targethalterung empfiehlt es sich daher, das Photopapier für die Strahlaufnahme möglichst mittig vor dem Detektor, in einer Flucht mit dessen Achse zu positionieren. Dahingegen kann bei dem definierenden Targethalter auf den zweiten Laser verzichtet werden, da diese Halterungen ja bereits die Ebene fest vorgeben, auf der sich das Target zur Justage noch bewegen läßt. Dementsprechend erfolgt die zur Justage der Laser notwendige Strahlaufnahme hierbei natürlich unter der durch die jeweilige Halterung vorgegebenen Meßgeometrie.

---

[22] Frühere Versuche, die Justage mit nur einem Laser auszuführen, der sich dafür aber in einer Flucht mit der einfallenden Synchrotronstrahlung befinden sollte, scheiterten daran, daß hierzu ein ein- und ausfahrbarer Spiegel mit einen Spiel von deutlich weniger als ein $mrad$ notwendig gewesen wäre. Eine derartig hohe Genauigkeit konnte mit der zur Verfügung stehenden mechanische Lagerung jedoch nicht erreicht werden.

Da die so durchgeführte Justage nur solange gültig ist, solange keine Änderung der Blendenposition stattfindet, sollte diese naheliegender Weise erst nach Festlegung der Blende und den vorhergehenden Scanmessungen erfolgen.

Die zu analysierende Stelle des zu untersuchenden Objekts läßt sich so bei abgeschalteten Strahl, risikolos und ohne zusätzlichen apparativen Aufwand von Hand relativ problemlos auf den durch die (bzw. den) Laser definierten Meßpunkt justieren. Als zusätzliche Justagehilfen stehen hierbei ein Vergrößerungsspiegel und ein Monitorbild der zur Targetüberwachung und Archivierung verwendeten Videokamera zur Verfügung.

3.5 Nachweis der Röntgenstrahlung

Bei der in Bonn verwendeten Anlage zur SYXRF erfolgt der Nachweis der gestreuten und der durch Fluoreszenz erzeugten Röntgenstrahlung durch energiedispersive Halbleiterdetektoren. Zur Verfügung stehen derzeit die folgenden vier Modelle[23]:

- Ein Pentafet Siliziumdetektor der Firma Link Analytical mit einer Kristallfläche von $10\,mm^2$. Er dient bei nahezu allen Standard Analysen als Detektor für die erzeugte Fluoreszenzstrahlung.

- Ein Germanium Detektor vom Bautyp PopTop der Firma EG&G Ortec mit einer Kristallfläche von $30\,mm^2$. Er ist für den Nachweis höherenergetischer Fluoreszenzstrahlung ab etwa $25\,keV$, wie sie etwa bei den Lanthaniden auftreten, vorgesehen. Sein Einsatz empfiehlt sich daher besonders bei hohen Anregungsenergien, wie sie bei Elektronenenergien ab $2.7GeV$ auftreten.

- Ein Siliziumdetektor der Firma Kevex mit einer Kristallfläche von $30\,mm^2$. Als einziger der hier vorgestellten Detektoren ist bei diesem Modell der Kristall vertikal nach unten orientiert. Er kann daher problemlos als Streustrahlungsmonitor verwendet werden.

- Ein elektronisch gekühlter Siliziumdetektor der Firma Amptek vom Typ XR-100T mit einer Kristallfläche von $7mm^2$. Da der Vorratsbehälter für den bei den anderen Detektoren zur Kühlung notwendigen Stickstoff bei diesem Typ entfällt, ist er äußerst kompakt[24] und kann beliebig orientiert werden. Er ist daher für Polarisationsmessungen bestens geeignet.

Für die Analyse ist es entscheidend, die Nachweiswahrscheinlichkeit der verwendeten Detektoren genau zu kennen, um anhand der nachgewiesenen Strahlung die tatsächliche Intensität der erzeugten, bzw. gestreuten Strahlung exakt bestimmen zu können. Die als Efficiency bezeichnete Nachweiswahrscheinlichkeit der oben aufgeführten Detektoren und deren Bestimmung werden im folgenden näher beschrieben.

---

[23] Zwei weitere im folgenden nicht näher betrachtete Detektoren lassen sich beim Ausfall eines Detektors ersatzweise verwenden. Es sind dies ein, bis auf geringe Veränderungen im Design, mit den Pentafet Detektor der Firma Link baugleicher Detektor und ein als Streustrahlungsmonitor verwendbarer Siliziumdetektor mit einer Kristallfläche von $10\,mm^2$ der Firma Kevex

[24] Die geringen Geräteabmessungen wurden vom Hersteller angestrebt, da der Detektor vor allem für den Einsatz bei *vor Ort* Analysen konzipiert wurde. So verfügte z.B. das Erforschungsfahrzeug Sojourner der Mars-Sonde Pathfinder über einen derartigen Detektor, mit dem die Elementanalysen des Gesteins erfolgten.

3.5.1 Detektorefficiency

Die Berücksichtigung der Efficiency erfolgt bei der in Bonn angewandten SYXRF durch eine analytische Berechnung [Han73, Cam86, Hen92]:

$$\begin{aligned}
\epsilon(E,a) &= \Omega(E,a)\cdot T_{tot}(E)\cdot A_{photo}(E) \qquad (3.10)\\
\Omega(E,a) &= \frac{F_{sen}}{4\pi\cdot(a+z(E))^2}\\
T_{tot}(E) &= \sum_{i=1}^{n} e^{-\mu_{abs}(E,Z(L_i))\,d(L_i)}\\
A_{photo} &= 1-e^{-\mu_{photo}(E,Z_{sen})\,d_{sen}}\\
z(E) &= \frac{1}{\mu_{photo}}-\frac{d_{sen}\cdot e^{-\mu_{photo}(E,Z_{sen})\,d_{sen}}}{A_{photo}}
\end{aligned}$$

mit:

$\Omega(E,a)$	Detektorraumwinkel
$T_{tot}(E)$	gesamte Transmissionswahrscheinlichkeit für alle Schichten, die dem sensitiven Detektorvolumen vorgelagert sind
$A_{photo}(E)$	gesamte Photoionisationswahrscheinlichkeit im sensitiven Bereich des Detektorkristalles
$z(E)$	mittlere Photoionisationsstiefe
a	Abstand der Strahlungsquelle vom sensitiven Bereich des Detektorkristalles
$\mu_{abs}(E,Z)$	Absorptionsquerschnitt des Elementes Z für Photonen der Energie E
$\mu_{photo}(E,Z)$	Photoionisationsquerschnitt für die Photonenenergie E
F_{sen}	sensitive Detektorfläche
Z_{sen}, d_{sen}	Ordnungszahl und Dicke des sensitiven Bereiches des Detektormaterials
$Z(L_i), d(L_i)$	Ordnungszahl und Dicke der Schicht L_i, die dem sensitiven Detektorvolumen vorgelagert ist

Als absorbierende Schichten treten hierbei vor allem das Eintrittsfenster des Detektors und die Totschicht des Kristalls auf. Je nach Bauart des Detektors kann hierzu noch eine zur Kontaktierung aufgebrachte dünne Metallschicht (zumeist Gold) auf der Frontseite des Kristalls kommen. Des weiteren kann sich auf den Detektorkristall eine Eisschicht bilden, die dann ebenfalls als Absorber berücksichtigt werden muß. Die Schichtdicken dieser absorbierenden Schichten werden ebenso wie die Dicke und Fläche der sensitiven Schicht anhand experimentell bestimmter Efficiencywerte ermittelt. Diese lassen sich aus den nachgewiesenen Linienintensitäten zertifizierter Eichquellen bestimmen. Hierzu ist die genaue Kenntnis des Abstands der Quelle vom Detektorkristall von entscheidender Bedeutung. Da sich der Kristall hinter dem Detektorfenster befindet und der Abstand zwischen Fenster und Kristalloberfläche im allgemeinen nicht oder nur schlecht bekannt ist, läßt er sich nicht direkt angeben. Er wird daher durch die bei unterschiedlichen Quellenabständen nachgewiesenen Intensitäten extrapoliert. Über eine Variation der übrigen Detektorparameter erfolgt dann die Anpassung der sich nach Gleichung 3.10 ergebenden Efficiency an die tatsächliche Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors. Da die Berechnung und Erfassung der Efficiency hauptsächlich für die Korrektur der nachgewiesenen Streu- und

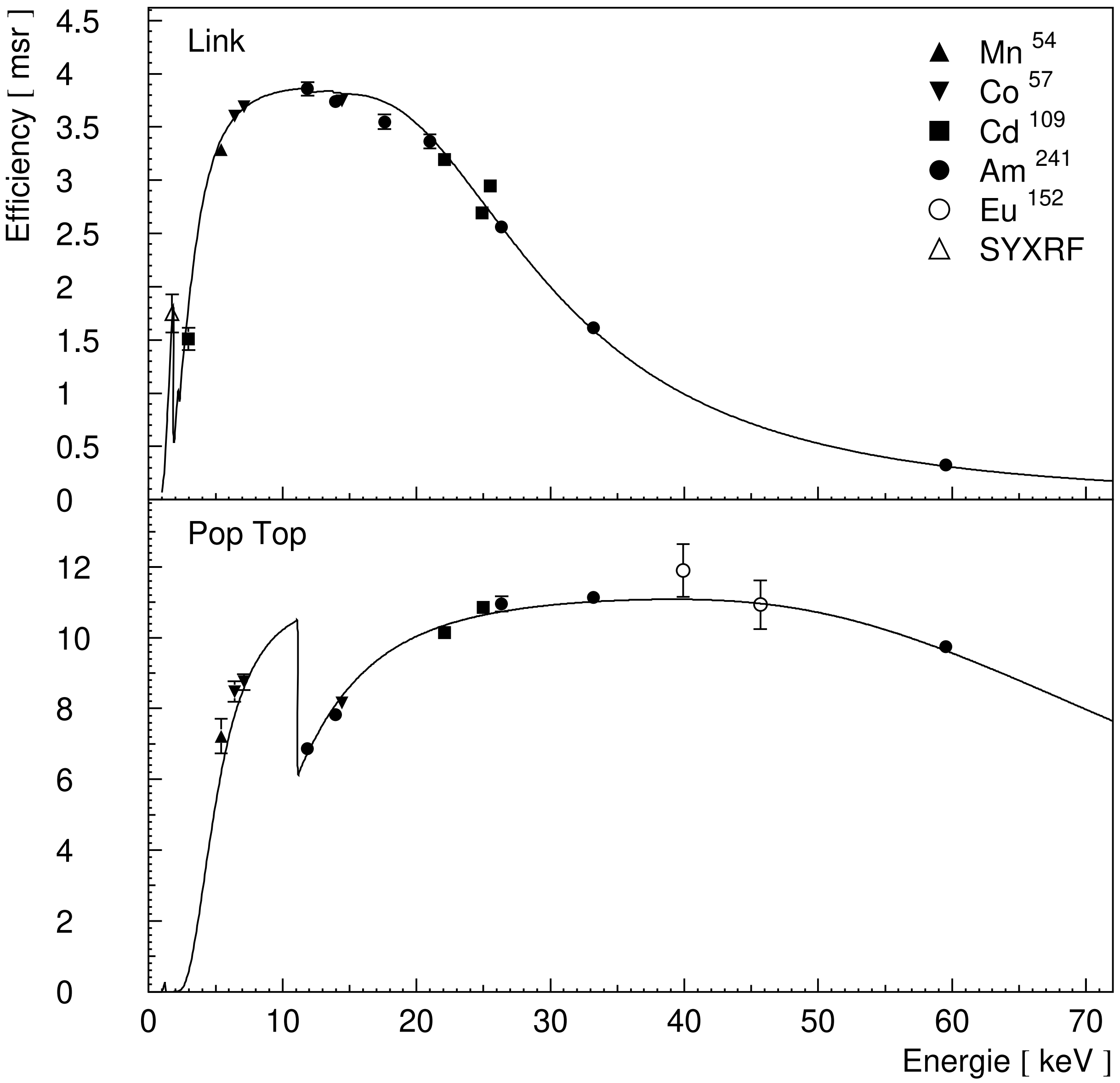


Abbildung 3.19: Absolute Nachweiswahrscheinlichkeit der bei der SYXRF zum Nachweis der Fluoreszenzstrahlung verwendeten Detektoren für einen Abstand von 5.0 *cm* zwischen Quelle und Detektorkristall. Der kontinuierliche Verlauf der Efficiency ergibt sich aus den in Tabelle 3.3 angegebenen Parametern bei Verwendung der unter 3.10 angegebenen Gleichung. Die experimentellen Werte wurden anhand der nachgewiesenen Intensitäten des jeweils angegebenen Eichpräparates bestimmt. Der bei der Nachweiswahrscheinlichkeit des Link angegebene experimentelle Wert bei 1.74 *keV* beruht auf einer im Vakuum an Quarz ausgeführten SYXRF Messung.

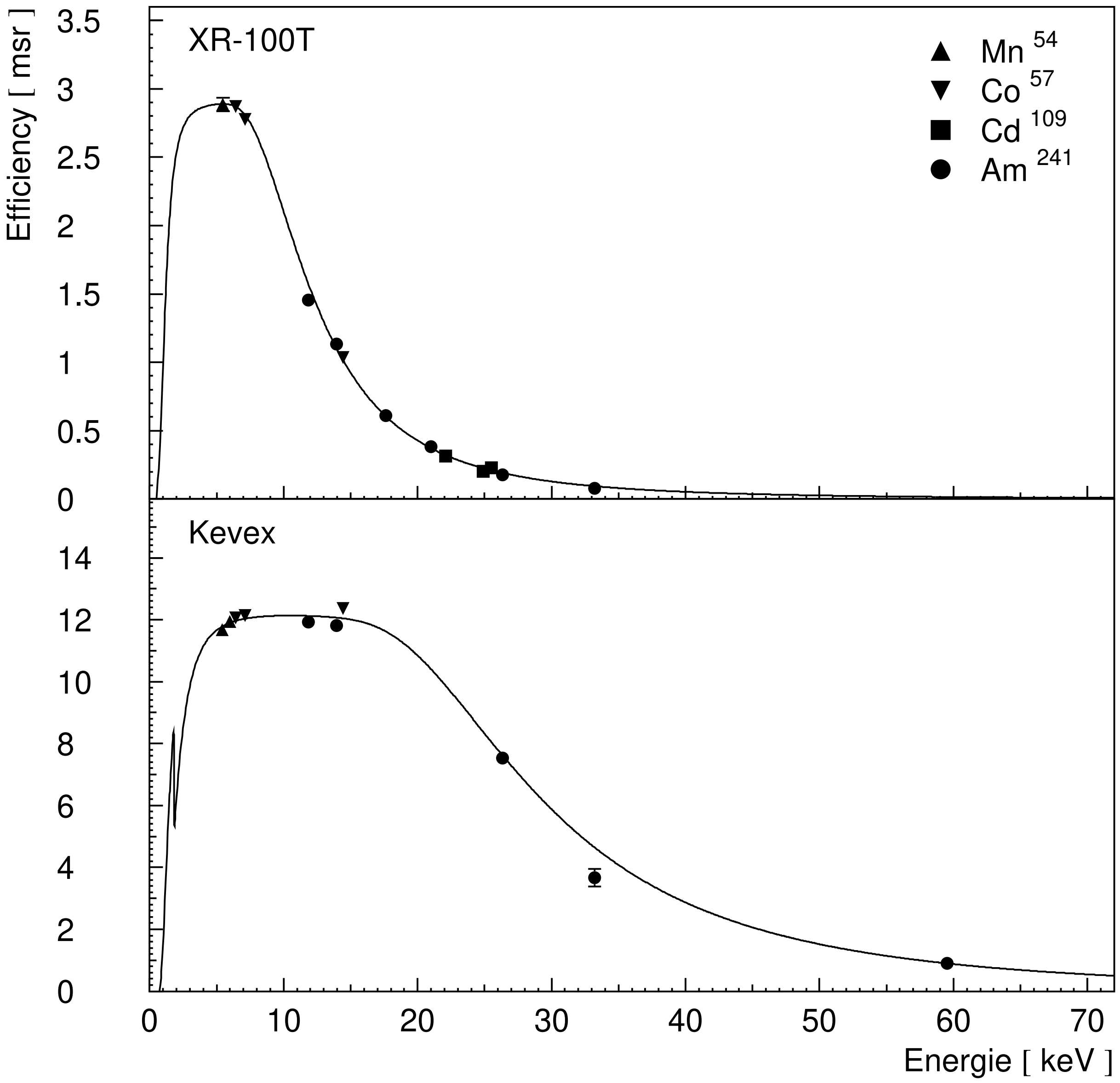


Abbildung 3.20: Absolute Nachweiswahrscheinlichkeit der bei der SYXRF zum Nachweis der Streustrahlung verwendeten Detektoren für einen Abstand von 5.0 cm zwischen Quelle und Detektorkristall. Der kontinuierliche Verlauf der Efficiency ergibt sich aus den in Tabelle 3.3 angegebenen Parametern bei Verwendung der unter 3.10 angegebenen Gleichung. Die experimentellen Werte wurden anhand der nachgewiesenen Intensitäten des jeweils angegebenen Eichpräparates bestimmt.

Detektor		Link		Kevex		XR-100T		PopTop	
Kristall	Material	Si		Si		Si		Ge	
	$F_{sen} [mm^2]$	9.94	(10.0)	30.71	(30.0)	7.28	(7.0)	28.71	(28.3)
	d_{sen} $[mm]$	2.86	(3.0)	2.63	(2.3)	0.17	(0.3)	2.29	(8.8)
	d_{tod} $[\mu m]$	1.96	(k.A.)	0.69	(~ 0.1)	< 0.01	(k.A.)	5.91	(~ 0.3)
Be	d $[\mu m]$	26.26	(8.0)	17.03	(12.5)	10.29	(12.5)	0.01	(127.0)
Au	d $[nm]$	54.48	(20.7)	< 0.01	(k.A.)	< 0.01	(k.A.)	< 0.01	(k.A.)
χ^2		6.2	(72.1)	7.7	(134.6)	15.9	(3168.5)	8.1	(1517.8)

Tabelle 3.3: Parameter der für die SYXRF verwendeten Halbleiterdetektoren. Angegeben sind jeweils die Parametersätze, bei denen die nach Gleichung 3.10 berechnete Efficiency die höchste Annäherung an die experimentellen Werte aufweist. Die entsprechenden Herstellerangaben sind soweit verfügbar in Klammern dahinter angegeben. Die Abweichungen in den Dicken der absorbierenden Schichten dürften zum Teil auf den Näherungscharakter von Gleichung 3.10 (siehe Text) und fehlende niederenergetische Stützstellen zurückzuführen sein. Die Abweichung in der sensitiven Schichtdicke des PopTop kann jedoch nur zu einem geringen Teil durch nicht berücksichtigte Effekte erklärt werden und scheint im wesentlichen den tatsächlichen Gegebenheiten zu entsprechen. Mit angegeben sind die χ^2 Werte, die sich entsprechend der Fehler der experimentellen Werte bei einer Berechnung der Efficiency nach Gleichung 3.10 ergeben. Die in Klammern angegebenen Werte beruhen hierbei auf der Berechnung mit den vom Hersteller angegebenen Werten.

Fluoreszenzintensitäten benötigt wird, sollte bei der Bestimmung der experimentellen Nachweiswahrscheinlichkeit grundsätzlich die gleiche Vorgehensweise wie bei der Auswertung einer Analyse angewandt werden. Insbesondere sollten die bei einer Fluoreszenzanalyse nicht auswertbaren Peakbereiche, wie sie etwa durch unvollständige Ladungssammlung entstehen (vgl. Abschnitt 3.5.2), auch bei der Bestimmung der experimentellen Efficiencywerte nicht in die Linienintensitäten mit eingehen.

In den Abbildungen 3.19 und 3.20 sind die absoluten Nachweiswahrscheinlichkeiten der oben aufgeführten Detektoren für einen Quellenabstand von $5cm$ dargestellt. Mit eingetragen sind die experimentellen Efficiencywerte. In Tabelle 3.3 sind die Detektorparameter angegeben, bei denen sich die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Efficiencywerten ergibt. Es fällt auf, daß sich hierbei zum Teil erhebliche Abweichungen zu den Herstellerangaben ergeben. Besonders auffällig ist hierbei die erhebliche Abweichung in der Dicke der sensitiven Schicht des PopTop Detektors. Die gegenüber den experimentellen Wert um das dreifache höhere Herstellerangabe von 8.8 mm ist selbst unter Berücksichtigung der im folgenden dargelegten Einschränkungen bezüglich der verwendeten Gleichungen zur Efficiency Berechnung nicht haltbar. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß die tatsächliche effektive Dicke der sensitiven Schicht eher im Bereich des experimentellen Wertes von ca. $2.3mm$ liegt.[25] Dahingegen sind die zumeist erheblich

---

[25] Dies heißt nicht, daß der im Detektor verwendete Kristall zwangsläufig auch die experimentell bestimmte Länge besitzen muß. Tatsächlich ist nicht davon auszugehen, daß der Hersteller die Unfähigkeit oder *kriminelle Energie* besitzt, die zu einer solchen Verwechslung führen könnte. Vielmehr ist es deutlich wahrscheinlicher, daß durch Qualitätseinbußen Teilbereiche des Kristalls nicht die benötigte Sensitivität besitzen. So kann es z.B. aufgrund von erhöhter Rekombination an Gitterfehlstellen zu einer Herabsetzung der effektiven sensitiven Schichtdicke kommen.

abweichenden Beryllium Fensterdicken vor allem auf fehlende experimentelle Stützstellen im Bereich der Berylliumabsorptionskante ($E_{abs} = 0.12\,keV$) zurückzuführen. Die Eichmessungen sind daher nicht sensitiv auf die Berylliumdicke. Grundsätzlich ist zu beachten, daß Gleichung 3.10 nur eine Näherung darstellt und eine ganze Reihe von Effekten nicht berücksichtigt. Die hierbei zugrunde liegenden Prozesse sind in Abbildung 3.21 schematisch dargestellt. Hierbei kann es zum einen zum Nachweis von Photonen kommen, die durch die Gleichung nicht erfaßt werden (quadratisches Symbol). Zum anderen ist es aber auch möglich, daß Photonen, die nach der Gleichung zu einem Nachweis führen würden, nicht oder mit falscher Energie registriert werden (dreieckige Symbole). Die Prozesse sind im einzelnen:

△1 Die in dem Detektorkristall einfallende Strahlung kann das Kristallmaterial zur Röntgenfluoreszenz anregen. Verläßt die so erzeugte Fluoreszenzstrahlung nun den Kristall, ohne ihrerseits ein Signal zu liefern, so erfolgt der Nachweis des einfallenden Photons um die Energie dieser Fluoreszenzstrahlung zu niedrigeren Energien hin versetzt. Die aufgrund dieses Prozesses im Energiespektrum der nachgewiesenen Röntgenstrahlung erzeugte Linie wird als *Escapepeak* bezeichnet. Da die Berücksichtigung von Escapepeaks bei der Fluoreszenzanalyse im allgemeinen nicht möglich ist, blieb er auch bei der Bestimmung der experimentellen Efficiency unberücksichtigt. Aufgrund des hierdurch in der eigentlichen Eichlinie Auftretenden Intensitätsverlustes liegt der hierfür berechnete experimentelle Efficiencywert unterhalb des durch Gleichung 3.10 gegebenen Wertes. Da die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß um so größer ist, je näher die einfallende Energie an der Absorptionskante des Materials des Detektorkristalles liegt (vgl. Abschnitt 3.5.2), wird durch diesen Effekt eine größere Totschichtdicke vorgetäuscht. Da andererseits unterhalb der Absorptionskante keine Escapepeaks auftreten können, führt die zu dick angenommene Totschicht rechnerisch zu Efficiencywerten im unteren Energiebereich, die zu gering sind. Um dies zu kompensieren, muß daher im Gegenzug eine geringere Dicke für das Berylliumfenster angenommen werden. Da Germaniumdetektoren deutlich stärker zur Ausbildung von Escapepeaks neigen als Siliziumdetektoren, läßt sich dieser Effekt vor allem bei dem PopTop Detektor der Firma EG&G Ortec beobachten. So liegt die durch Anpassung berechnete Totschichtdicke deutlich über der Herstellerangabe, wohingegen die Berylliumdicke nach der Berechnung gegen Null tendiert. Es sei an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen, daß der Intensitätsverlust aufgrund des Escapepeaks nicht mehr als ca. 15% beträgt (siehe Abbildung 3.24), die experimentelle Efficiency jedoch einen Einbruch von ca. 45% aufweist, der sich somit nicht allein auf diesen Effekt zurückführen läßt. Vielmehr muß man davon ausgehen, daß die Totschicht deutlich dicker ist, als es die euphemistisch vom Hersteller angegebene Abschätzung von $\sim 0.3\,\mu m$ vermuten läßt.

△2 In der für die Efficiencyberechnung verwendeten Gleichung stellt die Photoabsorption den einzigen Prozeß dar, durch den die einfallenden Photonen mit dem sensitiven Bereich des Detektorkristall wechselwirken. Insbesondere bei höheren Energien kann es jedoch auch zur Streuung kommen. Die gestreute Strahlung durchläuft den Detektorkristall jedoch nicht mehr geradlinig und entspricht daher nicht der radialen Ausbreitung von einem Quellpunkt, die der Gleichung 3.10 zugrunde liegt. Hierbei hängt es entscheidend von

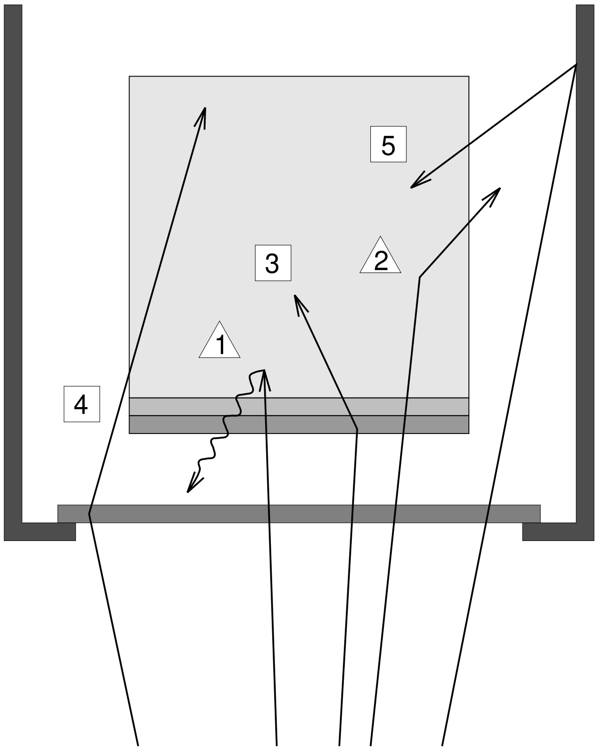


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung der Prozesse, die bei der Berechnung der Efficiency nach Gleichung 3.10 nicht berücksichtigt werden. Dargestellt ist eine Abbildung des sensitiven Bereiches des Detektorkristall (hellgrau), der unmittelbar vorgelagerten Totschicht und Goldkontaktierung (beide in leicht dunklerem Grau) sowie das Berylliumfenster und das Kristallgehäuse (dunkelgrau). Prozesse, die zu einer Erhöhung der nachgewiesenen Röntgenstrahlung führen können, sind hierbei mit eine Quadrat, die sie herabsetzenden mit einen Dreieck gekennzeichnet. Die Prozesse sind im einzelnen:
△1 → Verlust der nachgewiesenen Photonenenergie durch Escapepeak; △2 → von der Detektorgeometrie abhängige Änderungen in der Wahrscheinlichkeit des Nachweises der im Kristall gestreuten Photonen; $\boxed{3}$ → Nachweis der aufgrund einer Streuung in den vorgelagerten Schichten als absorbiert geltenden Photonen; $\boxed{4}$,$\boxed{5}$ → Nachweis der am Umgebungsmaterial gestreuten Photonen.

der Detektorgeometrie ab, ob die so gestreuten Photonen im Mittel eine längere oder kürzere Weglänge im Kristall zurücklegen. So sollte bei eher länglichen Detektoren die Weglänge der im Kristallmaterial gestreuten Photonen im allgemeinen kürzer sein als die der ungestreuten. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein zuvor gestreutes Photon photoabsorbiert wird, sollte somit kleiner sein als bei einem ungestreuten. Als Folge hiervon ergibt sich bei der Anpassung der experimentellen Efficiencywerte bei länglichen Detektoren im allgemeinen eine zu geringe sensitive Schichtdicke, wohingegen bei flachen Detektoren eine etwas höhere Schichtdicke vorgetäuscht werden sollte. Bei dem flach ausgelegten Kristall des Kevex Detektors dürfte die gegenüber der Herstellerangabe leicht überhöhte experimentelle sensitive Schichtdicke zum Teil auf diesen Effekt zurückzuführen sein. Der relativ symmetrisch ausgelegte Kristall des Link Detektors ist für diesen Effekt weitgehend unempfindlich. Vermutlich auch aus diesen Grund ist bei diesen Detektor die Abweichung zu der vom Hersteller angegebenen Kristalldicke äußerst gering. Für den ebenfalls flach ausgelegten Detektor XR-100T, kann die nach diesem Effekt zu erwartende Erhöhung der experimentellen Schichtdicke nicht beobachtet werden. Tatsächlich liegt diese unterhalb der Herstellerangabe. Dies kann zum einen an einer möglicherweise *falschen* Herstellerangabe liegen, was durchaus vorstellbar ist, da die Abweichung absolut schließlich kaum mehr als $100\,\mu m$ beträgt. Zum anderen dürften aber auch die im folgenden beschriebenen Prozesse zu einer Herabsetzung der experimentell bestimmten sensitiven Schichtdicke führen.

3 Aus Konsistenz Gründen erfolgte die Berechnung der Absorption der einfallenden Strahlung in den Schichten, die dem sensitiven Bereich des Kristalls vorgelagert sind, unter Verwendung des Absorptionsquerschnittes in der *Narrow Beam* Näherung. Dies ist insbesondere für die Totschicht und die Goldkontaktierung, die ja unmittelbar der sensitiven Schicht vorgelagert sind, nicht ganz angebracht, da die unter kleinen Winkel gestreute Strahlung durchaus noch in die sensitive Schicht gelangen, und dort ein Signal erzeugen kann. Durch diesen Effekt kommt es vor allem bei den niedrigen und mittleren Energien zu einer Erhöhung der nachweisbaren Zählraten. In Gleichung 3.10 kann dies nur durch Annahme einer größeren sensitive Kristallfläche berücksichtigt werden. Bei höheren Energien hingegen ist der Anteil der Photonen, die nach einer Streuung an den vorgelagerten Absorbern nachgewiesen werden, praktisch zu vernachlässigen. Zum einem ist deren Absorption in diesen Schichten sehr gering und der Anteil der hierbei gestreuten Strahlung daher im Vergleich zur primär transmittierten Strahlung kaum von Bedeutung. Zum anderen dominiert in diesen Energiebereich die inkohärente Streuung. Da hierbei kleine Streuwinkel deutlich unterdrückt werden, ist es somit eher unwahrscheinlich, daß die gestreuten Photonen in den sensitiven Bereich des Kristalls gelangen. Hinzu kommt, daß der bei der inkohärenten Streuung erlittene Energieverlust bei höheren Photonenenergie ebenfalls zunimmt. Die inkohärent gestreuten Photonen unterscheiden sich daher deutlich in der Energie von den nicht gestreuten und lassen sich somit nicht mehr zu der jeweiligen Eichlinie zählen. Die aufgrund der nieder und mittelenergetischen Photonen zu groß gewählte Detektorfläche täuscht somit einen Efficiencyverlust bei höheren Photonenenergien vor. Um dies zu kompensieren, führt die Anpassung der Detektorparameter an die Efficiencygleichung zu einer zu geringen Kristalldicke. Insbesondere die beim XR-100T experimentell zu geringe sensitive Schichtdicke, in Verbindung mit der signifikant zu großen Kristallfläche deutet auf diesen Prozeß hin.

4 5 Außer den bei der Absorptionskorrektur zum Teil nicht gerechtfertigten Abzug der gestreuten Intensität kann es auch dazu kommen, daß Photonen erst aufgrund einer vorherigen Streuung in den Kristall gelangen und dort ein Signal liefern können. Auch hierbei werden Photonen niederer und mittlerer Energien bevorzugt zu den eigentlichen Eichlinien gezählt, zum einen, da in diesen Energiebereich die kohärente Streuung stärker von Bedeutung ist, zum anderen, da der bei inkohärenter Streuung erlittene Energieverlust oftmals zu gering ist, um einen auflösbaren Energieunterschied zur eigentlichen Eichlinie zu bewirken. Es kommt hierdurch zu einer zusätzlichen Verstärkung des oben beschriebenen Prozesses. Als zusätzlich störend wirkt sich die Streuung am Umgebungsmaterial, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, auf die Form der nachgewiesenen Röntgenpeaks aus.

Neben den oben beschriebenen Prozessen, die sich eher fundamental auf die Möglichkeit eines Photonennachweises im Detektorkristall beziehen, setzen natürlich auch die an der Erzeugung und Sammlung der Ladungsträger beteiligten Effekte die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors zusätzlich herab. Hierbei verringern zum einen Bremsstrahlungsverluste und entweichende schnelle Elektronen die Anzahl der erzeugten Ladungsträger. Zum anderen ist deren Nachweis aufgrund von Rekombinationsverlusten[26] und der endlichen Ladungssammlungszeit nicht vollständig. Durch die hierbei erlittenen Verluste kann es dazu kommen, daß die Zuordnung des absorbierten Photons zu seiner ursprünglichen Energie nicht mehr möglich ist, und es somit nicht in die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors mit eingeht. Derartige Prozesse sind ebenso wie der mögliche Einfluß der weiteren elektronische Verarbeitung der Signale in der einfachen Efficiencygleichung 3.10 nicht mit berücksichtigt.

Einen zusätzlichen Einfluß auf den Nachweis der photoabsorbierten Photonen hat zudem die Zeit, die der jeweilige Detektor für Ladungssammlung und Signalverarbeitung benötigt. Ereignisse, deren Nachweis in diesem als *Totzeit* bezeichneten Zeitraum erfolgen, können nicht verarbeitet werden und führen zudem dazu, daß das zuvor registrierte Ereignis verfälscht oder von der Detektorelektronik verworfen wird. Mit den für die SYXRF-Analysen normalerweise verwendeten Einstellungen beträgt etwa der Anteil der Totzeit an der gesamten Meßzeit bei dem Pentafet Detektor der Firma Link Analytical bei einer Ausgangszählrate von $3\,kHz$ bereits 70%. Um die hierdurch bedingte Verminderung der Nachweiswahrscheinlichkeit möglichst gering zu halten, finden daher die meisten Fluoreszenzanalyse bei einer angestrebten Ausgangszählrate von 600 Hz statt.[27]

Man mag sich fragen, welchen Sinn die Abschätzung der Efficiency anhand der dargestellten Gleichung hat, wenn eine derartige Anzahl von Prozessen durch sie nicht berücksichtigt wird und die aus dem Vergleich mit experimentellen Efficiencywerten gewonnen Detektorparameter daher zum Teil erheblich von den (glaubhafteren) Herstellerangaben abweichen. Dies wäre ein geeigneter Einwand, wenn es bei der Bestimmung der Efficiency im wesentlichen darum ginge, exakte Aussagen über die Beschaffenheit des Detektorkristalles zu liefern. Tatsächlich aber dient sie primär dazu, die experimentelle Nachweiswahrscheinlichkeit des jeweiligen Detektors in möglichst geschlossener Form, mit möglichst wenigen Parametern anzugeben – einer Aufgabe also, der sie vor allem bei den Siliziumdetektoren trotz oder gerade wegen der zum Teil stark von den Herstellerangaben abweichenden Detektorparameter durchaus gerecht wird. Einzig die Berücksichtigung des Escapepeaks nach Gleichung 3.14 scheint eine Implementierung in die Efficiencyberechnung zu rechtfertigen. Zum einen ließe sich hierdurch gegebenenfalls die Approximation der experimentellen Efficiency bei Germaniumdetektoren verbessern.[28] Zum anderen sind bei seiner Berücksichtigung keine zusätzlich zu bestimmenden Parameter notwendig. Die Berücksichtigung der anderen Effekte hingegen ermöglicht vielleicht eine höhere Übereinstimmung mit den Herstellerangaben, signifikante Verbesserung in der Approximation sind jedoch kaum zu erwarten. Dahingegen würde hierdurch die Berechnung der Efficiency deutlich kompli-

---

[26] Ein theoretischer Ansatz für die analytische Beschreibung des Einflusses der Rekombination auf die Anzahl der nachweisbaren Ladungsträger findet sich in [Zul68].

[27] Bestände die durch die Totzeit vorgegebene Beschränkung nicht, so ließen sich im allgemeinen deutlich höhere Zählraten und damit verbunden bessere Statistik und geringere Nachweisgrenzen realisieren. Tatsächlich ist daher die Sensitivität der Analyse im wesentlichen auch durch die vom Detektor vorgegebene maximale Ausgangszählrate begrenzt.

[28] Bei der SYXRF sind bislang fast ausschließlich Siliziumdetektoren verwendet worden. Da bei diesem Detektorentyp der Einfluß des Escapepeaks sehr gering ist, bestand keine direkte Notwendigkeit, ihn gesondert zu berücksichtigen. Eine derartige Erweiterung der Efficiencykorrektur läßt sich bei den derzeitigen von der SYXRF verwendeten Programmstrukturen jedoch nur durch Änderungen in nahezu allen wesentlichen Hauptprogrammen realisieren. Erst mit dem noch ausstehenden vermehrten Einsatz des Germaniumdetektors ließe sich daher ein derartiger Eingriff rechtfertigen.

zierter und der zu bestimmende Parametersatz bedeutend umfangreicher.

3.5.2 Peakformen

Für die Analyse ist neben der Nachweiswahrscheinlichkeit auch die Verteilung der Signale, die der Detektor für Photonen gleicher Energie liefert, von entscheidender Bedeutung. Diese im folgenden als *Peakform* bezeichnete Energieverteilung umfaßt hierbei mehrere Bereiche. Den *eigentlichen* Peak, dessen Fläche der Anzahl der Photonen entspricht, die als nachgewiesen gelten, ein diesem vorgelagertes Kontinuum, das im allgemeinen zum Untergrund zu zählen ist, und den bereits zuvor eingeführten Escapepeak.

Die vom Detektor nachgewiesene Intensitätsverteilung stellt eine Faltung der einfallenden Photonenenergien mit dieser Peakform dar. Eine direkte Zuordnung der nachgewiesenen Intensitäten zu den primären Photonenenergien ist daher beim Nachweis kontinuierlicher Röntgenstrahlung, wie etwa bei der Messung der Streustrahlungsintensität, nicht mehr möglich. Um den Einfluß der Peakformen auf die beobachtete Intensitätsverteilung berücksichtigen zu können, gilt es somit, diese möglichst in geschlossener Form zu beschreiben. Die für die Peakform bedeutsamen Effekte, ihr Einfluß auf die Analyse und ihre zumeist phänomenologische Beschreibung sind Gegenstand der folgenden Betrachtungen.

Auflösung

Die Röntgenspektren der Fluoreszenzstrahlung weisen zumeist eine große Anzahl dicht benachbarter Röntgenlinien auf. Überlappungen und Interferenzen der Röntgenlinien verschiedener Elemente sind daher recht häufig (vgl. die Interferenz zwischen $Cu\ K\beta$ und $Zn\ K\alpha$ in Abbildung 4.2). Ob und wie gut sich zwei interferierende Röntgenlinien auflösen lassen, hängt hierbei vor allem von der Energieauflösung des Detektors und somit von der Breite des eigentlichen Peaks ab. Dieser besitzt in guter Näherung die Form der Gaußschen Normalverteilung. Seine minimale Halbwertsbreite ist hierbei durch die statistische Schwankung der pro Photon im Kristall erzeugten Ladungsträger begrenzt. Da deren Anzahl wiederum proportional zur Energie des Photons ist, nimmt das Quadrat der Peakhalbwertsbreite entsprechend der Photonenenergie linear zu. Darüber hinaus setzt das elektronische Rauschen bei der Signalverarbeitung die Energieauflösung des Detektors zusätzlich herab. Die Energieauflösung läßt sich somit durch

$$\sigma(E) = \sqrt{\sigma_0 + F\varepsilon E} \tag{3.11}$$

beschreiben. Hierbei steht ϵ für die zur Erzeugung eines Elektronen-Loch Paares notwendige Energie ($\varepsilon_{Si}(T = 77^0 K) = 3.76\ eV$; $\varepsilon_{Ge}(T = 77^0 K) = 2.96\ eV$). F bezeichnet den sogenannten Fano-Faktor, durch den der nicht statistisch unabhängige Anteil der erzeugten Ladungsträger beschrieben wird und der zu einer Herabsetzung der experimentellen Halbwertsbreiten führt. Er ist detektorabhängig und beträgt bei den hier beschriebenen Detektoren um die 0.15.

Aufgrund von Verlusten bei der Ladungsträgersammlung, den sogenannten *trapping*, kommt es zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Peakhalbwertsbreite. Die Stärke dieses Effektes ist hierbei außer von der am Detektorkristall angelegten Hochspannung unter anderen auch von der Ausdehnung der im Kristall erzeugten Ladungsträgerverteilung und somit von Größe und Geometrie des sensitiven Kristallbereiches abhängig. Für koaxiale Halbleiterdetektoren liefern

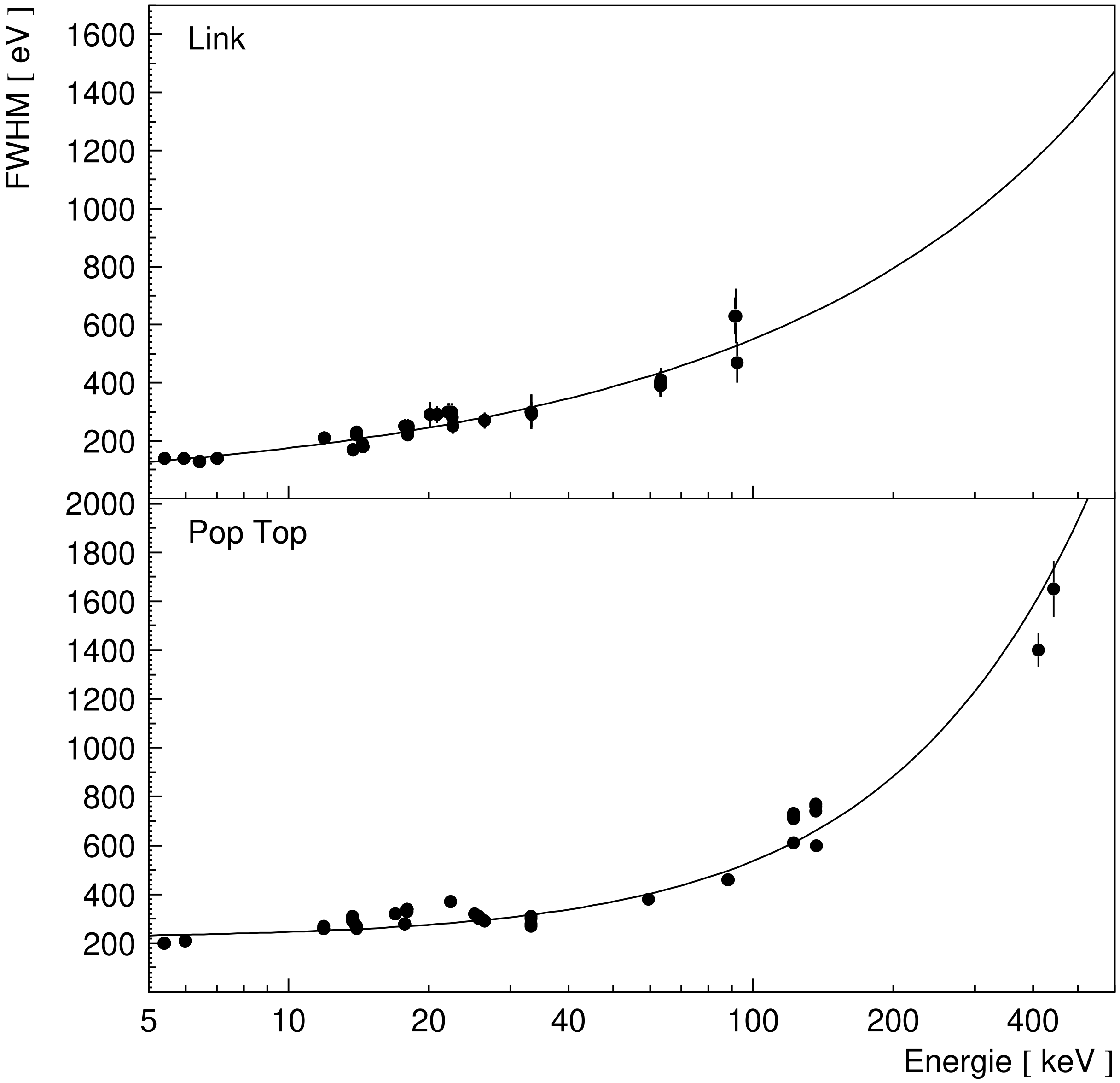


Abbildung 3.22: Energieauflösung der bei der SYXRF zum Nachweis der Fluoreszenzstrahlung verwendeten Detektoren. Angegeben ist die volle Halbwertsbreite (FWHM) des als normalverteilt angenommenen Peaks in Abhängigkeit von der Energie des nachgewiesenen Photons. Neben den experimentellen Werten ist der sich nach Anpassung ergebende Verlauf nach Gleichung 3.13 dargestellt. Die hieraus resultierenden Fitparameter sind in Tabelle B.1 angegeben.

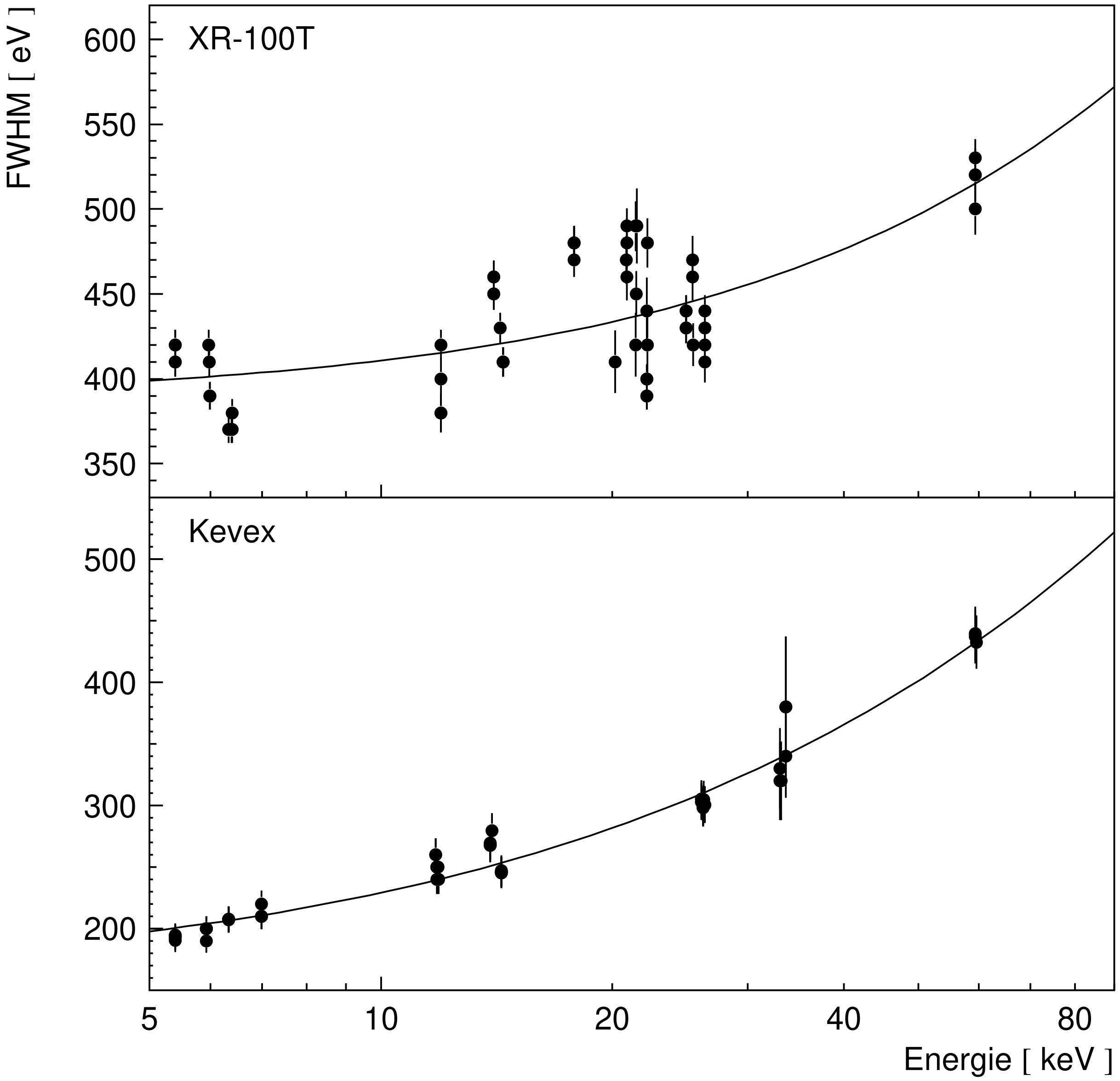


Abbildung 3.23: Energieauflösung der bei der SYXRF zum Nachweis der Streustrahlung verwendeten Detektoren. Angegeben ist die volle Halbwertsbreite (FWHM) des als normalverteilt angenommenen Peaks in Abhängigkeit von der Energie des nachgewiesenen Photons. Neben den experimentellen Werten ist der sich nach Anpassung ergebende Verlauf nach Gleichung 3.13 dargestellt. Die hieraus resultierenden Fitparameter sind in Tabelle B.1 angegeben.

theoretische Betrachtungen [Zul68] folgende Energieabhängigkeit der hierdurch erzeugten Peakbreite σ_{Lad}:

$$\sigma^2_{Lad}(E) = \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 \tag{3.12}$$

Insgesamt läßt sich die Peakhalbwertsbreite daher phänomenologisch durch folgende Funktion beschreiben [Bei90]:

$$\mathrm{FWHM}(E) = \sqrt{b_{\mathrm{FWHM}} + m_{\mathrm{FWHM}} \cdot E + n_{\mathrm{FWHM}} \cdot E^2} \tag{3.13}$$

Für die bei der SYXRF verwendeten Detektoren wurden die Parameter b_{FWHM}, m_{FWHM} und n_{FWHM} anhand der experimentell gemessenen Halbwertsbreiten bestimmt. Sie sind ebenso wie die noch folgenden experimentell bestimmten Peakformparameter in Tabelle B.1 angegeben. Eine Darstellung der sich jeweils aus den Parametersätzen ergebenden Peakhalbwertsbreiten und der zu deren Bestimmung verwendeten experimentellen Werte findet sich in Abbildung 3.22 und 3.23.

Escapepeak

Wird im Detektorkristall Röntgenfluoreszenzstrahlung erzeugt, die diesen verläßt, ohne ihrerseits nachgewiesen zu werden, so wird die verbleibende Photonenenergie zu einer um die Energie der Fluoreszenzstrahlung niedrigeren Energien nachgewiesen. Vernachlässigt man hierbei das Austreten der Röntgenfluoreszenzstrahlung durch die Rückseite und Seitenflächen des Kristalls und beschränkt sich nur auf die Ausbildung der Escapepeaks an der Kristallvorderseite, so läßt sich die Escapepeakwahrscheinlichkeit wie folgt fundamental berechnen [Ree72]:

$$I_{Esc\,K_{\alpha/\beta}}/I_{Prim} = \frac{\omega_K \, q_{K_{\alpha/\beta}}}{2}\left(1 - \frac{\mu_{(<E_{Kant})}}{\mu_{(>E_{Kant})}}\right)\left[1 - \frac{\mu(E_{K_{\alpha/\beta}})}{\mu(E_{Prim})}\log\left(1 + \frac{\mu(E_{Prim})}{\mu(E_{K_{\alpha/\beta}})}\right)\right] \tag{3.14}$$

mit:

$E_{K_{\alpha/\beta}}$	Energie der $K\alpha$ (bzw. $K\beta$) Strahlung des Detektormaterials
E_{Prim}	Energie der primär einfallenden Strahlung
I_{Prim}	Intensität der primär einfallenden Strahlung
μ	Röntgenabsorptionskoeffizient
$\frac{\mu_{(<E_{Kant})}}{\mu_{(>E_{Kant})}}$	Verhältnis des Absorptionskoeffizienten unmittelbar unter und oberhalb der Absorptionskante (0.0894 Si, 0.1391 Ge)
ω_K	totale Fluoreszenzwahrscheinlichkeit (0.05 Si, 0.47 Ge)
$q_{K_{\alpha/\beta}}$	Anteil der $K\alpha$- bzw. $K\beta$-Strahlung an der gesamten K-Fluoreszenzstrahlung

Aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen der $K\alpha$ und $K\beta$ Fluoreszenzstrahlung des Siliziums ($\Delta E = 0.09\,keV$) können diese beiden Escapewahrscheinlichkeiten hierbei zusammengefaßt werden. In Abbildung 3.24 sind die sich nach Gleichung 3.14 ergebenden Escapewahrscheinlichkeiten dargestellt. Die theoretischen Werte stimmen hierbei hinreichend genau mit den

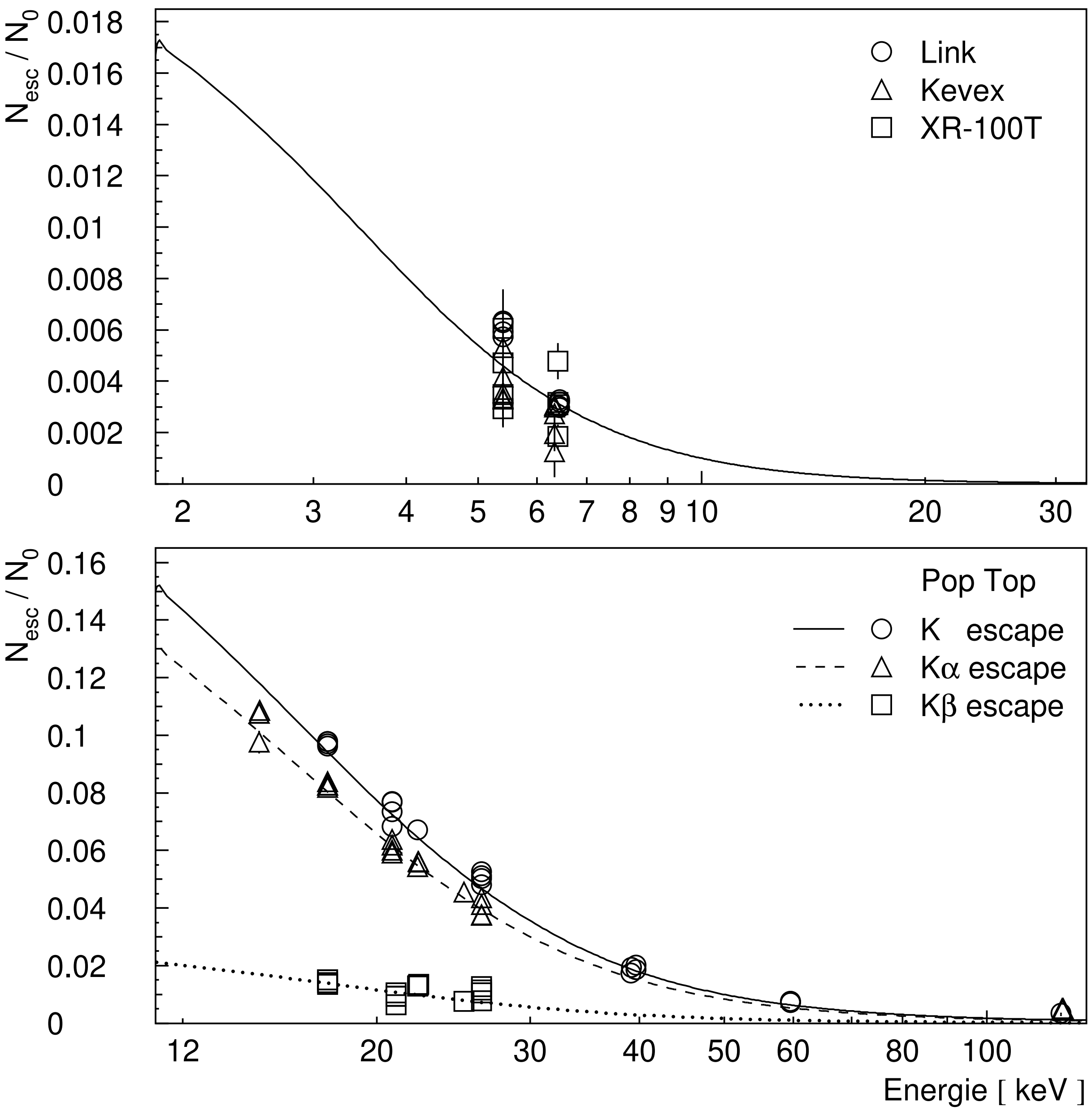


Abbildung 3.24: Escapepeakwahrscheinlichkeit der bei der SYXRF verwendeten Halbleiterdetektoren. Angegeben ist die theoretische Escapepeakwahrscheinlichkeit nach Gleichung 3.14 und die experimentell bestimmte, relative Intensität des Escapepeaks für die Siliziumdetektoren (oben) und den Germaniumdetektor (unten). Für den Germaniumdetektor sind zusätzlich zur gesamten Escapepeakwahrscheinlichkeit (durchgezogene Linie) noch die Einzelwahrscheinlichkeiten für den $K\alpha-$ (gestrichelt) und $K\beta-$Escapepeak (gepunktet) angegeben.

anhand der Eichmessungen gewonnen experimentellen Werten überein. Eine Berücksichtigung von Geometrieeffekten, wie sie durch die Abstrahlung der Röntgenfluoreszenzstrahlung durch Seitenflächen und Rückseite des Kristalls auftreten, scheint daher nicht notwendig. Anhand von Abbildung 3.24 läßt sich deutlich ablesen, daß aufgrund der höheren Fluoreszenzwahrscheinlichkeit die Ausbildung von Escapepeaks vor allem bei Germaniumdetektoren von Bedeutung ist. Bei Siliziumdetektoren hingegen ist dessen Einfluß weitgehend vernachlässigbar.

Compton rückgestreuter Untergrund

Wird die einfallende Strahlung, *bevor* sie in den sensitiven Kristallbereich gelangt, inkohärent gestreut, so erfolgt ihr Nachweis bei einer um den hierbei erlittenen Energieverlust niedrigeren Energie. Da der Energieverlust ebenso wie der Streuquerschnitt bei inkohärenter Streuung mit wachsenden Streuwinkel zunimmt, äußert sich dies in einem zu niedrigeren Energien hin ansteigenden Untergrundbereich. Dieser im folgenden als *Compton rückgestreuter Untergrund* bezeichnete Bereich erstreckt sich von der Energie E_0 der primär einfallenden Strahlung bis hinab zu einer Energie von $E_C(E_0) = E_0/(1 + \frac{2\,E_0}{m_0\,c^2})$, die durch den maximal bei der inkohärenten Streuung auftretenden Energieverlust gegeben ist (siehe Abschnitt 2.3). In dem für die SYXRF interessanten Bereich unterhalb von $100\,keV$ läßt sich die Form dieses Untergrundes hinreichend gut durch eine zur Energie der Primärstrahlung hin abfallende Rampe abschätzen. Bezogen auf die primäre Intensität nimmt die auf den Compton rückgestreuten Untergrund entfallenden Intensität annähernd exponential zu (siehe Abbildungen B.2 bis B.5).

Ladungssammlung

Die durch einen Photon im Kristall erzeugten Elektronen Loch-Paare, die nicht innerhalb der Verarbeitungszeit von der Detektorelektronik registriert werden können, bewirken eine Herabsetzung der nachgewiesenen Photonenenergie. Aufgrund unvollständiger Ladungssammlung kommt es daher zu einem den eigentlichen Peak vorgelagerten, zu niedrigen Energien hin abfallenden Untergrundbereich. Dieser läßt sich am geeignetsten beschreiben wenn, man ihn in zwei Komponenten aufteilt. Es sind dies eine rasch abfallender Exponentialterm und eine linear abfallende Rampe[29].

Da der hierbei zugrundeliegende Effekt auf das bereits im Rahmen der Peakbreite eingeführte *trapping* zurückzuführen ist, läßt sich die Energieabhängigkeit der Länge des rampenförmigen Anteils nach Gleichung 3.12 durch:

$$\Delta E_{Lad}(E_0) = \sqrt{b_{ELad} + m_{ELad} \cdot E_0 + n_{ELad} \cdot E_0^2} \qquad (3.15)$$

---

[29] Der hierbei als linear abfallende Rampe angenommene Anteil des durch unvollständige Ladungssammlung erzeugten Untergrundes wird in der Literatur oftmals ebenfalls durch einen Exponentialterm mit deutlich geringeren Gefälle beschrieben. Besonders in Spektrenauswerteprogrammen, bei denen die Bestimmung der Linienzählraten über eine Anpassung der Peakformen an die experimentellen Spektren erfolgt (z.B. HYPERMET), ist dieser Ansatz weit verbreitet. In dem für die SYXRF interessanten Energiebereich lassen sich hierdurch jedoch kaum Verbesserungen in der Anpassung erzielen. Dahingegen gestaltet sich die für diesen Untergrundbereich auszuführende Korrektur im Fall des linearen Ansatzes im allgemeinen deutlich einfacher und ist zudem wesentlich unanfälliger gegenüber experimentellen Veränderungen (z.B. in der Kanalbreite).

abschätzen. Betrachtet man derart die Länge der Rampe als Folge statistischer Schwankungen, so liegt es nahe, für den Anteil der in diesen Bereich entfallenden Intensität A_{Lad} den Ansatz

$$A_{Lad}(E_0) = b_{ALad} + m_{ALad} \cdot E_0 + n_{ALad} \cdot E_0^2 \tag{3.16}$$

zu wählen. Die so gewählten Fitfunktionen 3.15 und 3.16 lassen sich hinreichend gut an die experimentell bestimmten Werte anpassen. Die hierbei bestimmten empirischen Parametersätze b_{ELad}, m_{ELad}, n_{ELad} und b_{ALad}, m_{ALad}, n_{ALad} sind in Tabelle B.1 angegeben. Als geeigneter Ansatzpunkt für die obere Kante der Rampe erwies sich unabhängig von Energie und Detektortyp die Energie, die um die jeweilige volle Halbwertsbreite unterhalb der primären liegt.

Im Gegensatz hierzu empfiehlt es sich, die exponential abfallende Flanke unmittelbar an der die primäre Energie darstellenden Peakmitte anzusetzen. Dementsprechend fällt der größte Anteil der ihr zugerechneten Intensität innerhalb des Peakbereiches, der als nachgewiesene Strahlung anzusehen ist. Die auf die Exponentialflanke entfallende Intensität geht daher weitestgehend in die Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors mit ein. Folglich ist bei der Berücksichtigung des Exponentialterms des auf unvollständige Ladungssammlung zurückzuführen Untergrundes die auf ihn entfallende Zählrate von der des primären Peaks abzuziehen.[30] Die anhand der Eichmessungen bestimmte Energieabhängigkeit des Exponentialterms weist im untersuchten Energiebereich sowohl für dessen Amplitude als auch für dessen Steigung einen annähernd exponentiellen Abfall auf (siehe Abbildung B.2 bis B.5). Für die Beschreibung der Energieabhängigkeit dieser Parameter kann daher eine Exponentialfunktion ersten Grades angenommen werden. Durch Ansätze, die denen von Gleichung 3.15 und 3.16 entsprechen, ließen sich auch in Verbindung mit einer Exponentialfunktion keine signifikant bessere Annäherungen an die experimentellen Werte erzielen.[31] Für die von uns verwendeten Siliziumdetektoren ergeben die experimentell Meßwerte eine Abnahme der auf den Exponentialterm entfallenden Intensität bei steigender Energie. Dahingegen nimmt sie bei dem Germaniumdetektor im betrachteten Bereich mit wachsender Linienenergie leicht zu.

Neben dem zu niedrigen Energien hin abfallenden Exponentialterm konnte in einigen Fällen auch ein zu hohen Energien hin abfallender Exponentialschwanz beobachtet werden. Dieser ist ebenfalls vor allem auf Effekte bei der Ladungssammlung zurückzuführen. Aufgrund seines geringen Einflusses auf die beobachtete Peakform ist jedoch seine Berücksichtigung bei der Korrektur im allgemeinen nicht notwendig.

---

[30] Alternativ wäre auch eine Vorgehensweise denkbar, bei der nur ein Teil der auf den Exponentialterm entfallenden Intensität vom primären Peak abgezogen wird. So böte es sich z.B. an, den Anteil des Exponentialterms, der um mehr als einen gewissen Energiebetrag (z.B. 1 FWHM(E_0)) unterhalb der primären Energie liegt, rein additiv zu korrigieren. Eine analoge Vorgehensweise ließe sich auch bei der Korrektur des Compton rückgestreuten Untergrundes anwenden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde jedoch auf diesen Ansatz verzichtet.

[31] Deutlich bessere Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten konnten erst bei einen Exponentialterm dritter Ordnung erreicht werden. Da sich hierdurch jedoch die Anzahl der notwendigen Parameter zur Beschreibung dieses Untergrundbereiches auf insgesamt acht verdoppelt hätte, wurde von einem derartigen Ansatz abgesehen. Dies ist vor allem deshalb zulässig, da es bei der Korrektur Exponentialterm *nur* zu einer geringfügigen Verschiebung der nachgewiesenen Intensitäten zu niederen Energien kommt. Eine echte Erhöhung der nachgewiesenen Zählraten, wie sie etwa durch den rampenförmigen Anteil der unvollständigen Ladungssammlung hervorgerufen wird, findet hingegen nicht statt. Der Exponentialterm ist daher für die Peakformkorrektur eher von untergeordneter Bedeutung und erfordert somit keine sonderlich hohe Genauigkeit.

Nicht zuordnungsbarer Untergrund

Neben den zuvor dargestellten Peakform und Untergrundbereichen, die sich zumeist eindeutig einer bestimmten Primärstrahlung zuordnen lassen, können beim Nachweis der einfallenden Strahlung weitere Untergrundbereiche erzeugt werden, bei denen eine derartige Zuordnung im allgemeinen nicht möglich ist.

So bewirkt zum Beispiel der Nachweis des Energieverlustes, den ein inkohärent *aus* den sensitiven Bereich des Kristalls gestreuten Photon erleidet, einen zusätzlichen Untergrund. Dieser im folgenden als Compton-Signal Untergrund[32] bezeichnete Bereich erstreckt sich von $0\,keV$ bis zu einer Energie von $E_{CSig}(E_0) = E_0/(1+\frac{m_0\,c^2}{2\,E_0})$, wobei E_0 die primäre Energie des einfallenden Photons bezeichnet. Für die SYXRF ist der hierdurch erzeugte Untergrund (zumindest bei den derzeit vornehmlich vorliegenden Beschleunigerenergien von $2.3\,GeV$) jedoch nur von untergeordneter Bedeutung, da hierbei vor allem Fluoreszenz- und Streustrahlungsenergien unterhalb von $30\,keV$ auftreten. Dementsprechend liegt der Compton-Signal Untergrund unterhalb von $3\,keV$ und somit in einen Energiebereich, der sowohl für den Nachweis der Streustrahlung als auch für die meisten Fluoreszenzanalysen nicht von Bedeutung ist.

Ein weiterer Bereich des Untergrundes entsteht durch den Anteil der Elektronen, die nach der Photoabsorption die hierbei gewonnene kinetische Energie nicht vollständig zur Erzeugung weiterer Ladungsträger abgeben. Dies kann z.B. dadurch geschehen, daß vom Photoelektronen emittierte Bremsstrahlung nicht nachgewiesen wird oder aber auch dadurch, daß das Photoelektron selbst den sensitiven Bereich des Detektorkristalles mit einer verbliebenen kinetischen Restenergie verläßt. Der hierbei auftretende Energieverlust ist kontinuierlich. Dementsprechend verteilt sich der hierdurch erzeugte Untergrund über den gesamten Energiebereich von $0\,keV$ bis zur Energie des primär einfallenden Photons [Deb88].

Eine weitere Quelle für Untergrundstrahlung stellt die sekundäre Fluoreszenzstrahlung dar die von der primär nachzuweisenden Strahlung im Umgebungsmaterial angeregt wird. Insbesondere bei Fluoreszenzanalysen, bei denen die nachzuweisenden Elementkonzentrationen an der Nachweisgrenze liegen, stellt die hierdurch erzeugte Untergrundstrahlung ein ernstes Problem dar. [33]

Peakformbestimmung und Korrektur

Zur Bestimmung der Peakform dienten die ebenfalls für die Efficiencybestimmung verwendeten Eichmessungen. Hierbei wurde zunächst der nicht zur jeweils primären Strahlung direkt zuzuordnende Untergrund linear von den experimentellen Peaks abgezogen. Anschließend erfolgte die Anpassung des eigentlichen Peakbereiches durch einen Gaußfit. Die nach der Anpassung

---

[32] Die Bezeichnung wurde gewählt, um zu verdeutlichen, daß hierbei die Comptonstreuung selbst das Untergrundsignal erzeugt. Sie darf nicht mit dem weiter oben beschriebenen, als Compton rückgestreuter Untergrund aufgeführten Prozeß verwechselt werden, der auf dem Nachweis eines *zuvor* inkohärent gestreuten Photons beruht.

[33] Bei den in Bonn durchgeführten SYXRF Messungen betrifft dies vor allem die nicht aus den Target stammende Fluoreszenzstrahlung des Kupfers. Sie wird vermutlich im wesentlichen über die am Target gestreute Strahlung im Material der Targethalterung (einer Aluminium, Kupfer, Mangan Legierung) erzeugt. Eine andere mögliche Quelle derartiger sekundärer Fluoreszenzstrahlung stellen Klebemittel dar, die der Befestigung eines Target oder Eichpräparates dienen. So dürfte die bei zertifizierter Eichpräparaten häufig zu beobachtende Fluoreszenzstrahlung des Zinks hierin ihren Ursprung haben.

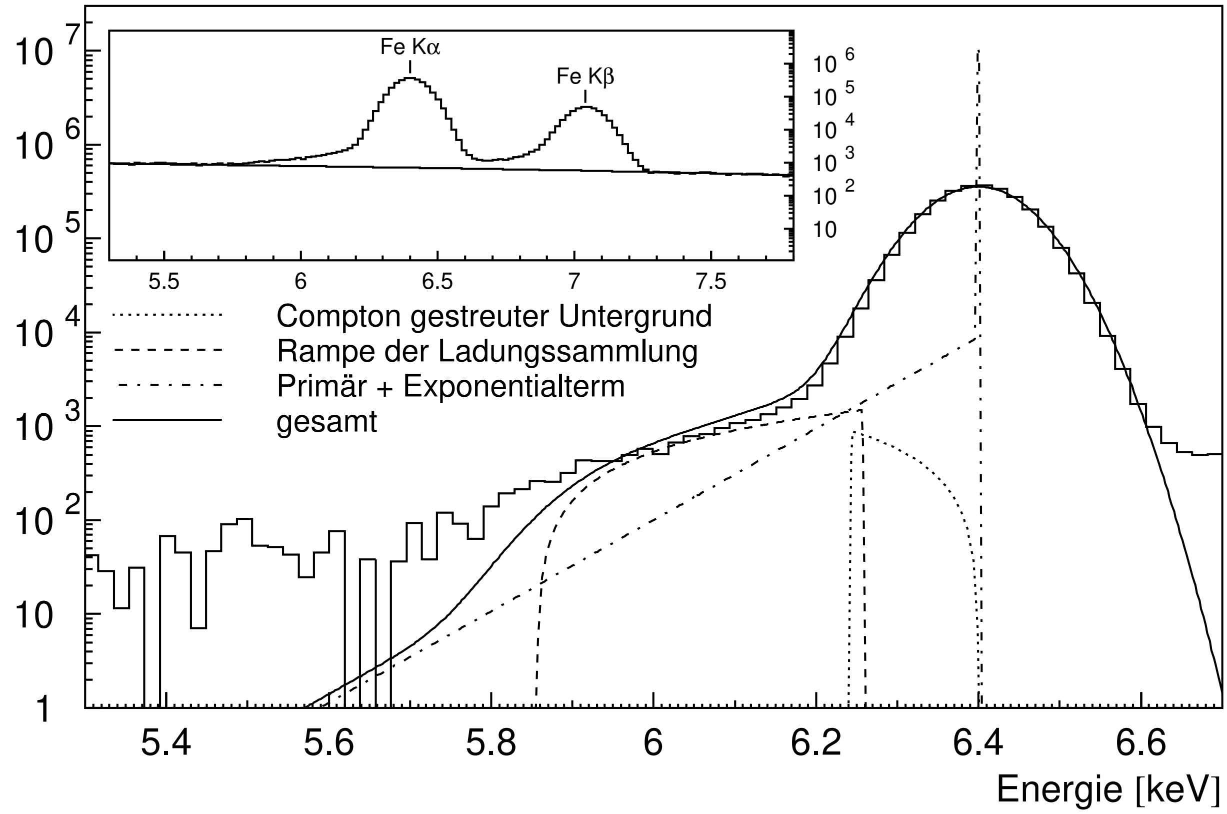


Abbildung 3.25: Vergleichende Darstellung der experimentell beobachteten Peakform des Siliziumdetektors der Firma Link mit der sich nach der Peakformkorrektur ergebenden für die Fe $K\alpha$ Linie[35]$(E = 6.4\,keV)$. Die Peakformkorrektur erfolgte anhand der in Tabelle B.1 aufgeführten Parameter. Der nicht zuzuordnende Anteil des Untergrundes wurde hierbei als linear angenommen und gemäß der Darstellung links oben abgezogen. Es ist zu beachten, daß die verwendeten Peakformparameter nicht an den speziellen Fall angepaßt sind, sondern den gemäß Anhang B extrapolierten Werten entsprechen. Die Abweichungen zur experimentellen Peakform, die sich vor allen in dem zu ausgeprägten Exponentialterm und der etwas zu großen Peakbreite äußern, sind hierauf zurückzuführen.

auf diesen Peakbereich entfallende Intensität wurde ebenfalls von der experimentellen Zählrate abgezogen und der Compton rückgestreute Untergrund an die verbliebene Intensitätsverteilung angenähert. Diese Vorgehensweise wiederholte sich dann für den linearen und exponentiellen Term des auf unvollständiger Ladungssammlung beruhenden Untergrundbereiches, wobei jeweils zuvor der Abzug der bereits angepaßten Peakbereiche erfolgte. Die Energieabhängigkeit

---

[35] Streng genommen stellt die Fe $K\alpha$ Linie eine Summenlinie der durch die Elektronenübergänge von der L_{III} und L_{II} Unterschalen in die K Schale emittierten $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ Strahlung dar. Die Energiedifferenz dieser Strahlungen beträgt jedoch lediglich $13\,eV$. Sowohl die experimentellen Kanalbreite als auch die Unsicherheit, die sich aus der Extrapolation der Halbwertsbreite ergibt, liegen deutlich darüber. Auf eine Aufspaltung der Fe $K\alpha$ Linie wurde daher verzichtet.

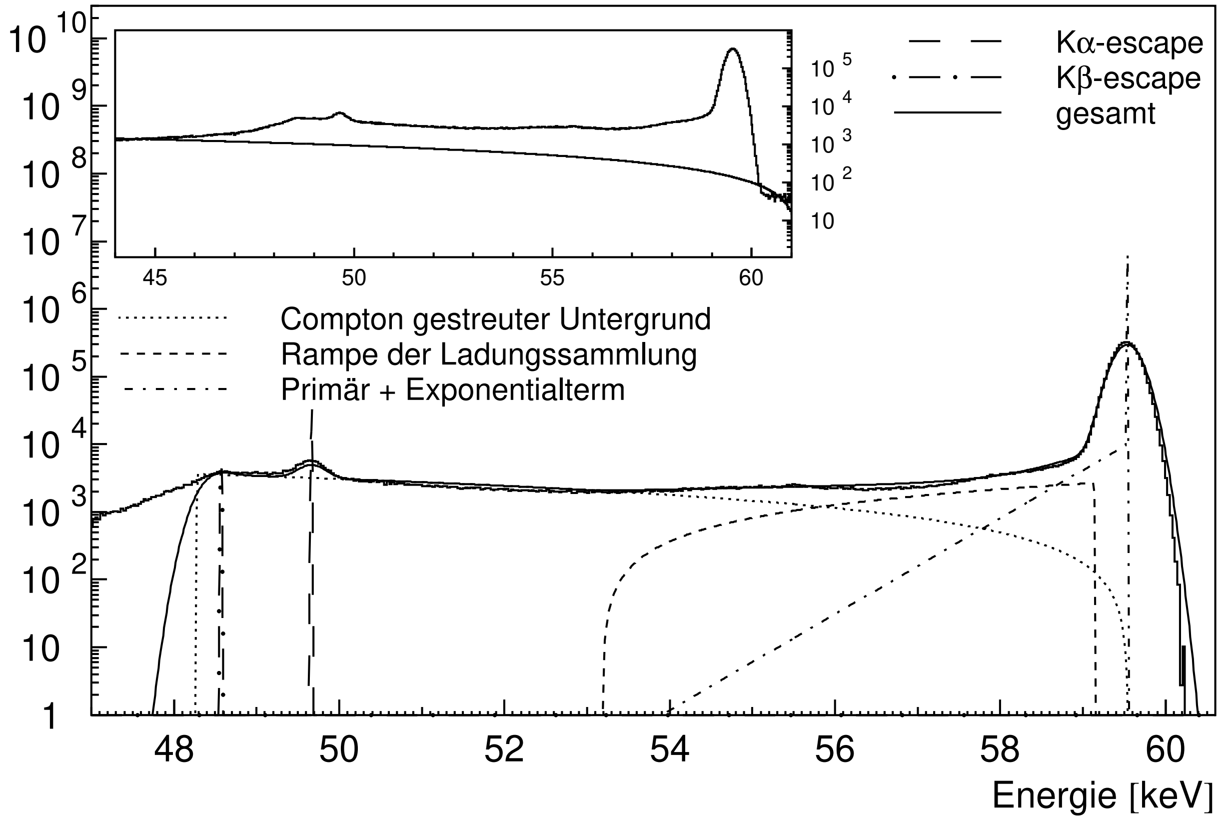


Abbildung 3.26: Vergleichende Darstellung der experimentell beobachteten Peakform des Germaniumdetektors vom PopTop Bautyp mit der sich nach der Peakformkorrektur ergebenden für die 59.54 keV γ_{15} Linie des ^{241}Am Radionuklids. Die Peakformkorrektur erfolgte analog zu Abbildung 3.25.

der Peakformparameter läßt sich durch Funktionen 2. oder 3. Grades approximieren.[36] Die sich hierbei ergebenden Fitparameter sind im Anhang B in Tabelle B.1 angegeben. Ebenfalls in Anhang B findet sich auch die Abbildungen B.2 bis B.5, in denen die aus den Eichmessungen gewonnen Peakformparameter und die jeweils für die Approximation der Energieabhängigkeit angenommenen Funktionen dargestellt sind.

Mit den so gewonnen Parametersätzen läßt sich die bei der jeweiligen Photonenenergie zu erwartende Peakform abschätzen. Ein Vergleich der sich hierbei rechnerisch ergebenden Peakformen mit den experimentell beobachteten findet sich in den Abbildungen 3.25 und 3.26.

Wie bereits dargelegt erhöht sich die in der gesamten Peakstruktur nachgewiesene Intensität um den auf Escapepeak, Compton rückgestreuten Untergrund und Ladungssammlungsrampe entfallenden Anteil. Beim Nachweis kontinuierlicher Röntgenstrahlung, wie sie etwa die Streu-

---

[36] Auf eine Approximation durch Polynome höheren Grades wurde verzichtet, um die Anzahl der die Peakform beschreibenden Parameter möglichst gering zu halten. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hin gewiesen, daß die im Anhang B angegebenen Funktionen, die die Energieabhängigkeit der einzelnen Peakformparameter beschreiben, mit Ausnahme der Escapepeakwahrscheinlichkeit und der Peakhalbwertsbreite rein phänomenologisch sind und einer theoretischen Grundlage entbehren.

strahlung darstellt, lassen sich diese Untergrundbereiche nicht vom primären Bereich trennen. Die gesamte auf ein solches Kontinuum entfallende Intensität ist daher um den auf diese Untergrundbereiche entfallenden Anteil erhöht. Anhand der Peakformkorrektur läßt sich nun die so bewirkte Intensitätszunahme berücksichtigen. Für übliche Strahlbedingungen ($r_{eff}= 3.0\,mm$; $300 \times 300\,\mu m^2$ Blende; $1\,mm$ zusätzlicher Alu-Absorber) erhöht sich so die vom Kevex Detektor in einem Energiebereich von 1 bis $60\,keV$ nachgewiesene Intensität um 1.74 %, wenn dieser auf die in Abschnitt 3.3.2 dargestellte Weise als Streumonitor eingesetzt wird. Beim Link Detektor fällt die hierdurch bedingte Erhöhung unter gleichen Bedingungen mit 1.20 % sogar noch geringer aus. Dahingegen beträgt der auf diesen Untergrundbereiche entfallende Anteil bei dem elektronisch gekühlten Detektor XR-100T 12.85 % der nachgewiesenen Strahlung und ist somit keineswegs vernachlässigbar. Vor allem aufgrund der auf den Escapepeak entfallenden Intensität wird dieser Wert vom Germaniumdetektor des PopTop Bautyps mit 15.55 % sogar noch übertroffen.

Es ist bezeichnend, daß die durch die Peakformkorrektur bewirkte Intensitätszunahme bei den Detektoren besonders ausgeprägt ist, für die sich bei der Berechnung der Efficiency auch die größten Abweichungen zu den Herstellerangaben ergeben. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß es sich bei den Prozessen, die zu der Ausbildung der oben beschriebenen Untergrundbereiche führen, im wesentlichen um eben die handelt, die nicht durch Gleichung 3.10 erfaßbar sind und somit zu einer Verzerrung der ermittelten Detektorparameter führen.

Kapitel 4

Analyse der Druckerschwärzen des Mainzer Catholicon und anderer Frühdrucke

Die Druckgeschichte der Erstausgabe des *Catholicon* ist seit längerem Gegenstand kontroverser Diskussionen. Da durch konventionelle Methoden der Frühdruckforschung bislang weder eine eindeutige Entscheidung über den Drucker dieses Werkes noch über den Ort, die Datierung und die Umstände seiner Drucklegung getroffen werden konnte, galt es, zusätzliche Informationen anhand anderer Verfahren zu erschließen. Hierzu bot sich die Spurenelementanalyse der Druckerschwärze an. Gegenstand dieses Kapitels ist die mit der vorgestellten Anlage durchgeführte Röntgenfluoreszenzanalyse an vier Exemplaren des Catholicon und an zehn weiteren Inkunabeln. Ein besonderes Interesse gilt hierbei der Bewertung und, sofern möglich, der Interpretation der erhaltenen Analyseergebnisse. Insbesondere wird kritisch beleuchtet, ob die in den Druckerschwärzen nachgewiesenen Elementgehalte eine Klassifizierung erlauben, die es gegebenenfalls ermöglicht, die entsprechenden Druckwerke bestimmten Druckoffizinen zuzuordnen.

4.1 Hintergrund der Analyse

4.1.1 Archäologische Fragestellung und Hintergrund

Das *Catholicon*, ein lateinisches Lexikon[1] mit grammatikalischer Einleitung, wurde von dem Dominikanermönch Johannes Balbus in seiner Vaterstadt Genua in mehrjähriger Arbeit kompiliert und am 7. März 1286 vollendet. Während des 14. und 15. Jahrhunderts fand es in zahlreichen Abschriften weite Verbreitung. Obgleich es eines der ersten, umfangreichen Werke ist, die gedruckt wurden, sind Zeitpunkt und die technischen Umstände seiner ersten Drucklegung umstritten. Ausgangspunkt der hierüber angestellten, kontroversen Hypothesen ist die Tatsache, daß sich die Anzahl der erhaltenen Exemplare (78 sind zur Zeit bekannt) in vier Materialgruppen gliedert, zwischen denen es fast keine Mischungen gibt [Zed05, S.29–37]. Ein knappes Sechstel

---

[1] Der Name *Catholicon* leitet sich aus dem griechischen Wort *Katholikon* für das *Allgemeingültige* ab und bezieht sich auf die allumfassende Darstellung des Wissens der damaligen Zeit [Bog88, S.138].

ist auf Pergament gedruckt, ein gutes Sechstel auf Papier mit Ochsenkopf und Andreaskreuz als Wasserzeichen, ein weiteres Drittel der Exemplare besteht aus Papier mit der sogenannten Gallizianimarke[2] und ein drittes Drittel aus Papier mit einem Turm bzw. einer Krone als Wasserzeichen. Diese einzelnen Exemplargruppen sind bis auf vereinzelte Korrekturen zueinander absolut satzidentisch.

Auf Grund verschiedener Gegebenheiten, auf deren Erörterung an dieser Stelle verzichtet wird, besteht in der Forschung Einigkeit darüber, daß die Pergament- und die Ochsenkopfexemplare zu einer gemeinsamen Auflage gehören. Hiermit verbleiben drei zahlenmäßig etwa gleich starke Ausführungen, welche ihrem Kolophon zufolge alle 'im Jahre 1460 in der segensreichen Stadt Mainz' (*annis M cccc lx Alma in urbe maguntina*) gedruckt seien sollen [Bog88].

Dieses Datum wurde jedoch von der neueren Papierforschung in Frage gestellt, da nur die Existenz der Ochsenkopfbogen für das Jahr 1460 belegt werden konnte, während das Gallizianipapier nicht vor 1468 nachweisbar ist und die Turm- und Kronebogen sogar erst 1472 auf dem Markt gewesen sein sollen. Das Erscheinungsjahr 1460 scheint demnach äußerst zweifelhaft [Ger71, Ger73]. So gehen neuere Hypothesen davon aus, daß die drei Teilausgaben des *Catholicon* zu unterschiedlichen Zeiten entstanden. Die Ochsenkopf und Pergament Ausgabe wäre demnach, wie im Kolophon angegeben, um 1460 entstanden. Dahingegen soll die Drucklegung der anderen Ausgaben, entgegen der Angabe im Kolophon, erst 1468/69 (Gallizianizeichen) und 1472 (Turm oder Krone) erfolgt sein [Zie80]. Da es jedoch äußerst unwahrscheinlich ist, daß für ein derart umfangreiches Werk wie das *Catholicon* der ganze Satz auf einmal angefertigt und dann 12 Jahre lang stehen gelassen wurde, fällt hierbei einer satztechischen Besonderheit des Mainzer Catholicon eine besondere Bedeutung zu. So weist dessen Satzbild eine zweizeilig Strukturierung auf. Dieser als Zweizeilensatz bezeichnete Technik äußert sich unter anderem auch darin, daß vereinzelte Korrekturen nicht letterweise, sondern nur im Block von jeweils zwei Zeilen vorkommen. Nun besteht die Hypothese, daß der Druck des Catholicon nicht mit beweglichen Einzellettern, die sogleich nach dem Druck jeder Seite wieder in den Setzerkasten zurücksortiert worden wären, sondern mit starr gegossenen Zweizeilenplättchen, sogenannten *slugs*, erfolgte [Nee82]. Da sich diese beliebig lange aufbewahren und verwenden ließen, wäre somit der satzidentische Druck der einzelnen Exemplargruppen zu unterschiedlichen Zeiten möglich.

Der zugrunde liegende Zweizeilensatz des *Catholicon* ist inzwischen unumstritten. Für die Verwendung der *slugs* gilt dies jedoch nicht. So geht eine Gegenhypothese davon aus, daß man beim Druck Einzellettern verwendete, die man zuvor mit Hilfe von Drähten zu Zweizeilenblöcken zusammenfügt hatte. Nach dieser Hypothese seien darüber hinaus die drei Teilauflagen des Werkes nicht in zeitlicher, sondern in räumlicher Trennung entstanden. Hiernach habe ein Konsortium von Firmen, die an verschiedenen Orten angesiedelt waren, simultan eine gedrittelte Gesamtherstellung durchgeführt. Die Drucklegung des *Catholicon* fand nach dieser Hypothese im Jahre 1469 statt, als das Ochsenkopfpapier noch und das Turm-/Kronepapier doch auch schon verfügbar gewesen sein könnten [Hel89]. Als an diesem Gemeinschaftsunternehmen beteiligte Offizinen kämen hierbei die Werkstätten von den Gebrüdern Bechtermünze in Eltville, von Peter Schöffer in Mainz, von Ulrich Zell in Köln sowie von Johann Sensenschmidt und Heinrich

---

[2] Die Gallizianimarke besteht aus einer C-Lombarde (mit einem Patriarchenkreuz darüber), die wahrscheinlich Casella, den Herkunftsort der Papiermacherfamilie Galliziani im Piemont bezeichnet, welche ab Mitte des 15. Jahrhunderts in Basel tätig war.

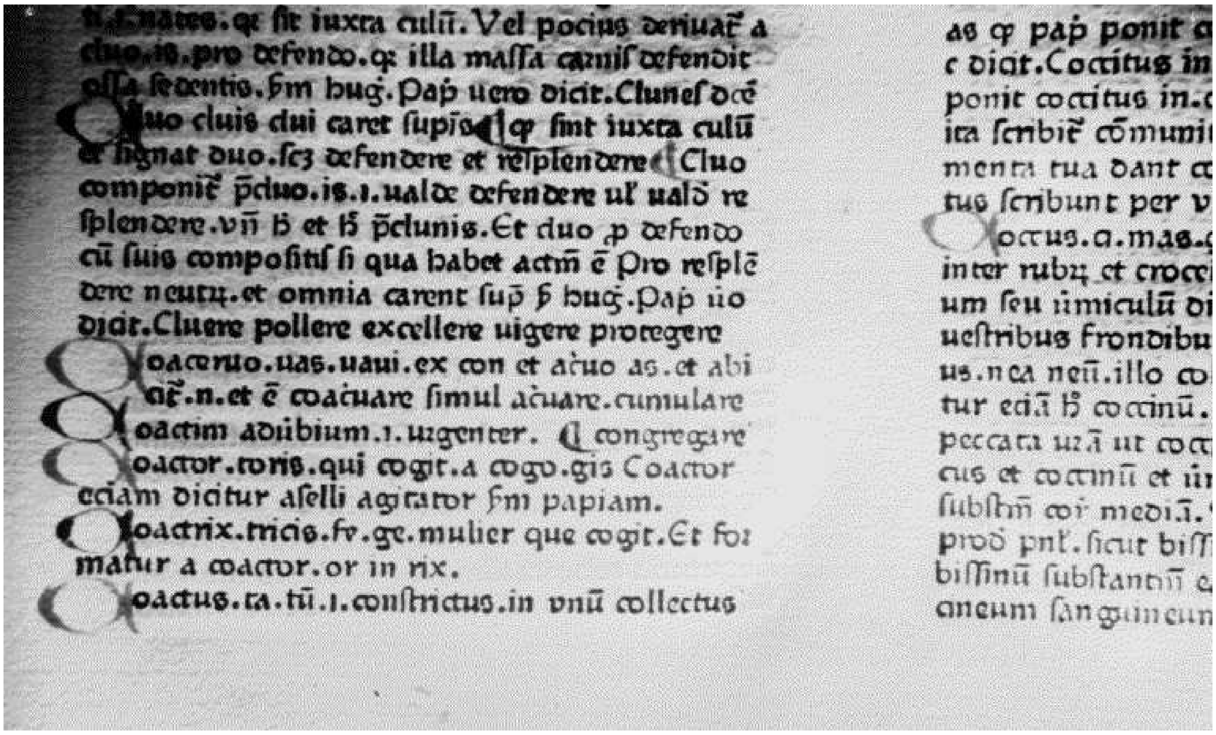


Abbildung 4.1: Ausschnitt einer Seite aus dem lexikalischen Teil des Mainzer Catholicon. Die Abbildung ist gegenüber dem Original um etwa 30% verkleinert.

Keffer in Nürnberg in in Betracht [Hel93, 413/4].

Zwischen diesen beiden Hypothesen hat es bislang keine Annäherung gegeben. Es bestand daher der Bedarf, bislang nicht verfügbare Informationen mittels archäometrischer Analysen zu erschließen. Diese, so bestand die Hoffnung, könnten dann Schlußfolgerungen erlauben, die zu einer Lösung dieser Problemstellung führen. Hierzu bot sich insbesondere eine Elementanalyse der Druckerschwärze an. Aufgrund ihrer hohen Sensitivität, der absoluten Zerstörungsfreiheit und der Möglichkeit, selbst kleinste Strukturen gezielt zu untersuchen, stellt die SYXRF das hierzu wohl am besten geeignet Analyseverfahren dar.

4.1.2 Bisher an den Druckerschwärzen von Inkunabeln durchgeführte Elementanalysen

Die ersten zerstörungsfreien Elementanalysen an den Druckerschwärzen von Inkunabeln stammen aus PIXE-Messungen (Particle Induced X-ray Emission) und wurden in den Achtziger Jahren von einer Forschergruppe in Davis, Kalifornien durchgeführt [Cah81, Cah84, Schw88]. Ziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung eines chemischen Fingerabdruckes, der eine Zuordnung von Inkunabeln zu den jeweiligen Druckerwerkstätten ermöglichen sollte. Ebenfalls mit der PIXE erfolgten Untersuchungen an Tinten und Manuskripten im Dipartimento di Fisica der Universität Florenz [Car93, Man94]. Mit der einzigen weiteren in Deutschland verfügbaren

SYXRF-Apparatur im HASYLAB, Hamburg, hat man ebenfalls bereits Röntgenspektren von Druckerschwärzen in Inkunabeln aufgenommen [Bav88].

In Bonn fanden im November 1993 erste Testmessungen und Analysen an Einzelblättern statt, deren Drucklegung den Zeitraum von 1471 bis 1497 abdeckte. Dabei zeigte sich [Mom96], daß eine Zuordnung mittels des Elementmusters für diese relativ späte Zeitspanne, wenn überhaupt, nur eingeschränkt möglich ist. Dennoch konnten folgende, für die Untersuchung des Catholicon bedeutsame Beobachtungen gemacht werden:

- Nur wenige metallische Spurenelemente waren in den Druckerschwärzen zu finden. Als sicher nachweisbar können lediglich Kupfer und Blei sowie seltener in sehr geringen Konzentrationen Titan, Eisen, Nickel und Zink gelten. Häufig ist überhaupt nur ein Element, Kupfer oder Blei, oder aber auch gar kein schwereres Element meßbar, so daß eine Schwärze anzunehmen ist, die nur aus Ruß und Öl, ohne weitere Zusätze oder Verunreinigungen, hergestellt wurde.

- Die untersuchten Druckerfarben mit Metallanteilen wiesen einen um so höheren Spurenelementgehalt an Pb und/oder Cu auf, je früher sie entstanden waren. Nahezu alle Drucke aus der Zeit nach 1480 zeigten Spurenelementgehalte unter 1 $\mu g/cm^2$, wohingegen in den älteren Druckwerken häufig Pb- und Cu-Gehalte von mehreren $\mu g/cm^2$ gefunden werden konnten. Diese Beobachtung einer möglichen Zeitabhängigkeit wird auch schon von Schwab [Schw83, S.310] erwähnt.

- Die Annahme eines eindeutigen chemischen Fingerabdruckes verschiedener Werkstätten für die Zeit nach 1480 ist in Frage gestellt. Zwar waren oftmals unterschiedliche Elementmuster zu beobachten, aber das war ebenso bei Werken der Fall, die aus ein und derselben Offizine stammten.

Auf Grund dieser ersten Ergebnisse wurden für die Druckfarbe(n) des Catholicon wegen seiner relativ frühen Drucklegung verhältnismäßig hohe und somit auch aussagekräftige Spurenelementgehalte erwartet. Zum einen bestand hierbei die (eher vage) Hoffnung einer Zuordnung des Catholicon anhand eines chemischen Fingerabdruckes der Druckerschwärze. Wahrscheinlicher hingegen war der eventuelle Nachweis von Änderungen in der Zusammensetzung der Druckerschwärze, anhand derer sich Hinweise auf die Firmierung und Datierung der verschiedenen Exemplargruppen gewinnen lassen könnten. Ein derartiger Ansatz findet sich in der Frühdruckforschung beispielsweise in [Schw83, S.313–314][Zah88, S.85] und [Gel88, S.21].

4.2 Die Analyse

4.2.1 Durchführung der Messungen und Besonderheiten der Auswertung

Die im Rahmen dieser Untersuchung durchgeführten Messungen erfolgten im Zeitraum von April 1994 bis März 1996 bei einer Elektronenenergie von $2.3 GeV$. Die effektiven Elektronenstrahlbreiten r_{eff} lagen bei den einzelnen Analysen in einem Bereich von 2.6 bis $3.2 mm$. Die Blendengröße betrug jeweils $300 \times 300 \, \mu m^2$. Zur Aufhärtung der Strahlung diente der 1 mm dicke, zusätzliche Aluminiumabsorber (siehe Abschnitt 3.2.2). Strahlqualität und experimentelle Parameter

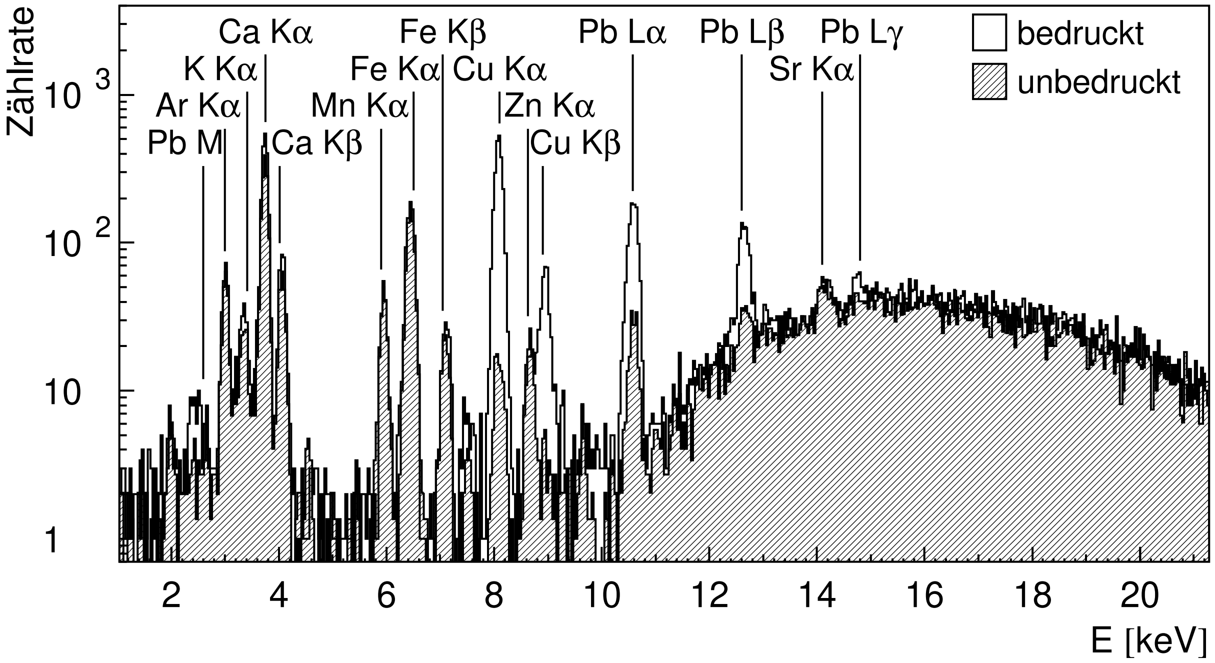


Abbildung 4.2: Röntgenspektrum einer bedruckten und einer unbedruckten Stelle von Blatt 65 recto des Frankfurter Catholicon-Exemplars. Mit angegeben ist die Zuordnung der nachgewiesenen Fluoreszenzstrahlung zu den jeweiligen Röntgenlinien. In der Druckerschwärze ist die *Cu*- und *Pb*-Linienintensität deutlich gegenüber derjenigen des Papiers überhöht.

entsprechen somit weitestgehendst der in Abbildung 3.9 dargestellten spektralen Verteilung der anregenden Strahlung. Für diese, bei den Analysen vorgelegen experimentellen Bedingungen beträgt die in der jeweils untersuchten Stellen deponierte Leistung nur etwa $10 - 15\,\mu W/mm^2$. Dies entspricht ungefähr 1 % der Leistung einer direkten Sonneneinstrahlung. Da die Analysen unter normalen Luftdruck statt fanden[3], wird diese geringe Wärmebelastung darüber hinaus gut abgeleitet. Die SYXRF ist damit schonender als die PIXE. Die Gruppe in Davis gibt für ihre Messungen eine Belastung von etwa $50 - 100\,\mu W/mm^2$ an [Cah86].

Zur Targethalterung fand die im Abschnitt 3.4.2 eingehend beschriebene Kombination aus Buch- und Seitenhalter Verwendung. Die hierdurch fest vorgegebene Meßgeometrie entspricht dem bei SYXRF-Analysen gebräuchlichen Winkel von jeweils 45^o zwischen Targetoberfläche und einfallender sowie nachgewiesener Strahlung. Hieraus ergibt sich entsprechend der verwendeten Blendengröße eine jeweils analysierte Fläche von $300 \times 425\mu m^2$. Der Nachweis der Fluoreszenzstrahlung erfolgte mit den $10\,mm^2$ Siliziumdetektor der Firma Link Analytical. Zur Strahldiagnostik wurden vornehmlich der Streustrahlungsmonitor und das Diodenarray (siehe Abschnitt 3.3.2 und 3.3.3) eingesetzt. Die Meßzeit pro Einzelanalyse betrug jeweils $300\,s$. Trotz der zeitaufwendigen Justage ließ sich so ein Durchsatz von $6 - 8$ analysierten Stellen pro Stunde erzielen.

---

[3] Ein Einbringen ganzer Inkunabeln in ein Vakuum verbietet sich bereits durch die möglichen mechanische Belastungen, z.B. durch Aufplatzen eingeschlossener Luftblasen in den Buchdeckeln.

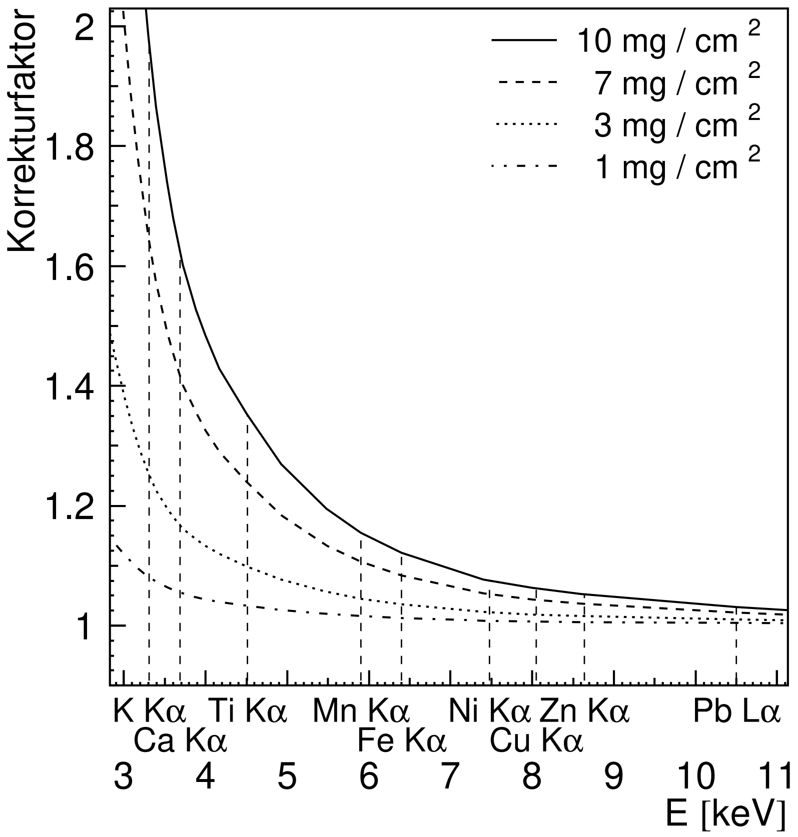


Abbildung 4.3: Absorptions-Korrekturfaktor für die verschiedenen Röntgenenergien der Fluoreszenzstrahlung einzelner Elemente (vgl. Abbildung 4.2). Parameter ist bei Papieranalysen die angenommene Papierdicke bzw. bei der Analyse der Druckerschwärze die angenommene Eindringtiefe der Schwärze in das Papier. Für die Berechnung wurde ein Papier, das aus reiner Zellulose $(C_6H_{11}O_5)_x$ besteht, angenommen.

Abbildung 3.18 zeigt ein Foto des Meßplatzes mit einer im Buchhalter gelagerten Inkunabel. Es wurde während einer der im Rahmen dieser Untersuchungen durchgeführten Messungen aufgenommen.

Bei der Analyse der Druckerschwärze ist zu beachten, daß hierbei nicht nur die Spurenelementgehalte der Druckerschwärze, sondern auch die des durchstrahlten Papiers nachgewiesen werden. Um auf die Elementzusammensetzung der Druckerschwärze schließen zu können, ist es deshalb notwendig, den Anteil der Spurenelemente, die sich im Papier befinden, abzuziehen. Dies ist in Abbildung 4.2 verdeutlicht, in der die Röntgenspektren von einer bedruckten und einer unbedruckten Stelle des Blattes 65 des Frankfurter Exemplars des Catholicon (WZ Ochsenkopf) überlappend gezeigt sind. Anhand der Analyseergebnisse zeigte sich, daß die Schwankungen des Elementgehalts an unbedruckten Stellen eines einzelnen Blattes kleiner waren als diejenigen an allen untersuchten unbedruckten Stellen eines gesamten Druckwerkes. Deshalb lassen sich genauere Meßwerte erzielen, wenn man keine mittlere Papierzusammensetzung für einen gesamten Band annimmt und abzieht, sondern für jedes Blatt getrennt diese Differenz berechnet (Einzelblattabzug). Hierzu war es notwendig, auf jeder Seite neben ein oder mehreren bedruckten auch zumindest eine unbedruckte Stelle zu untersuchen. Bei der Differenzbildung setzt man voraus, daß das Papier unter der bedruckten Stelle die gleiche Zusammensetzung besitzt wie an der jeweils untersuchten unbedruckten Stelle.

Ein weiteres Problem bei der Analyse des Papiers und der Druckerschwärze liegt in der Absorption der Fluoreszenzstrahlung in den nicht nachweisbaren, leichten Elementen, die den

Hauptanteil des Papiers ausmachen. Die Fluoreszenzstrahlung tiefer im Papier liegender Atome wird stärker absorbiert. Obwohl dieser Effekt nur schwach ist, muß er korrigiert werden, um exakte Analyseergebnisse zu erhalten. Bei einer Papieranalyse müßte dazu der Anteil der leichten Elemente im Papier und auch die Papierdicke bekannt sein. Beide Daten sind jedoch unbekannt und können auch stark variieren. Für die Analyse wurde daher eine Dünnschicht-Näherung gewählt, die dem Modell einer auf dem Papier (genauer auf dem nicht nachweisbaren Anteil des Papiers) aufliegenden Schicht aus den meßbaren Spurenelementen entspricht. Hierbei wird zwar die Absorption in allen Elementen in dieser Schicht berücksichtigt, nicht aber die in den nicht detektierbaren leichten Elementen. Alle im weiteren vorkommenden Elementgehalte sind in dieser Näherung angegeben. Um die tatsächlichen Elementgehalte abzuschätzen, müssen diese Werte mit den in Abbildung 4.3 für die verschiedenen Elemente dargestellten Korrekturfaktoren entsprechend der jeweils angenommenen Papierdicke multipliziert werden. Diese Korrektur und ihre Berechnung, bei der das Papier als aus reiner Zellulose bestehend angenommen wurde, ist ausführlich in [Mom96] dargelegt. Eine gute Abschätzung der Papierdicke ist durch Wiegen erhältlich. Für ein Blatt der 42zeiligen Bibel ist eine Massenbelegung von 10 mg/cm^2 publiziert [Cah84]. Bei einer Korrektur der Analysewerte der Spurenelemente in Druckerschwärze können die gleichen Korrekturfaktoren gewählt werden, wobei hier als Dicke die angenommene Eindringtiefe der Schwärze in das Papier zu wählen ist. Diese ist bei nicht durchschlagender Schwärze geringer als die Papierdicke. Wie aus der Abbildung 4.3 ersichtlich, betragen die Korrekturen im allgemeinen bei einer angenommenen Eindringtiefe von 3 mg/cm^2 eentsprechend 30 % der Papierdicke weniger als 10 % bis auf die Elemente Kalium und Calcium, wo Faktoren bis zu 1.25 für die Analyse der Schwärzen auftreten können.

4.2.2 Untersuchte Inkunabeln

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchung fanden SYXRF-Analysen an den folgenden 14 Inkunabeln statt:

Johannes Balbus: Catholicon. Mainz: [Drucker des Catholicon] 1460.
Regal-2° GW 3182; ISTC b00 020 000.

[1] Ochsenkopfausführung: Exemplar der StUB Frankfurt/Main;

[2] Gallizianiausführung: Exemplar der Gutenberg-Museums Mainz;

[3] Turm-/Kroneausführung: Exemplar der HAB Wolfenbüttel;

[4] Turm-/Kroneausführung: Exemplar der UuLB Bonn.

Matthaeus de Cracovia: Dialogus rationis et conscientiae de frequenti usu Communionis.
(2. Ausführung) [Mainz: Drucker des Catholicon, zwischen 1465 und 1469.]
Kanzlei-4° in Halbbogen. H 5803; ISTC m00 367 000.

[5] Exemplar der UuLB Bonn.

Thomas Aquinas: De articulis fidei et ecclesiae sacramentis. [34 Zeilen]
[Mainz: Drucker des Catholicon, um 1469.]
Kanzlei-4° in Halbbogen. HC 1425; ISTC t00 273 000.

[6] Exemplar der HAB Wolfenbüttel.

Biblia latina. [36 Zeilen.] [Bamberg: Albrecht Pfister(?), nicht nach 1461.]
Regal-2° GW 4202; ISTC b00 527 000.

[7] Exemplar der HAB Wolfenbüttel.

Biblia latina. [48 Zeilen.] Mainz: Johann Fust und Peter Schöffer, 14. August 1462.
Regal-2° GW 4204; ISTC b00 529 000.

[8] Exemplar der UuLB Bonn.

Vocabularius ex quo. Lat.-dt. Eltville: Nicolaus Bechtermünze, 5. Juni 1469.
Kanzlei-4° C 6312; ISTC v00 361 800.

[9] Exemplar der Hessischen LuHSB Darmstadt.

Johannes Nider: De morali lepra. [Köln: Ulrich Zell, vor dem 10. Oktober 1470.]
Kanzlei-4° HC 11 814; ISTC n00 188 000.

[10] Exemplar der UuLB Bonn.

Clemens V: Constitutiones. Mainz: Peter Schöffer, 13. August 1471.
Regal-2° GW 7080; ISTC c00 713 000.

[11] Exemplar der UuLB Bonn.

Rainerius de Pisis: Pantheologia, sive Summa universae theologiae.
Nürnberg: Johann Sensenschmidt und Heinrich Keffer, 8. April 1473.
Regal-2° H 13 015; ISTC r00 005 000.

[12] Exemplar der UuLB Bonn.

Isidorus Hispalensis: De responsione mundi et de astrorum ordinatione.
Augsburg: Günther Zainer, 7. Dezember 1472.
Kanzlei-2° (mit Holzschnitten). H 9302; ISTC i00 191 000.

[13] Exemplar der UuLB Bonn.

Biblia pauperum. (Blockbuch. niederländisch, um 1465.)
282x215 mm, 40 Bll, bis Bl.10 zeitgenössisch koloriert

[14] Exemplar der UuSB Köln.

Zum Vergleich mit den Catholicon Ausführungen **[1]** bis **[4]** boten sich die Inkunabeln **[5]** und **[6]** besonders an, weil sie den für das Catholicon charakteristischen Zweizeilensatz aufweisen. Für die erste Ausführung von Nummer **[5]** sowie für die erste, 36zeilige Ausführung von Nummer **[6]** standen keine Exemplare zur Verfügung. Die 36zeilige Bibel **[7]** wurde herangezogen, da sie etwa zur gleichen Zeit entstanden sein dürfte wie, nach der Hypothese einer zeitlich getrennte Drucklegung der einzelnen Exemplargruppen, die erste Ausführung des Catholicon. Auch lag von diesem Werk im Unterschied zur Gutenbergbibel noch keine ausführlichen Analyse der Druckerschwärze vor. Die Analyse der Inkunabeln **[8]** bis **[12]** erfolgte, weil die Drucker dieser Inkunabeln als Hersteller des Mainzer Catholicon in Betracht kommen oder kommen könnten.

Zur Klärung begleitender Fragestellungen diente die Untersuchungen an den teilweise oder zur Gänze von Holzstöcken abgedruckten Werken mit den Nummern **[13]** und **[14]**. Hierbei sollten anhand des Zainerdruckes **[13]**, in dem sich mehrfach eine Kombination von Holzschnittfiguren mit Typensatz findet, Anhaltspunkte über einen möglichen Abrieb des Letternmaterials gewonnen werden. Die Untersuchung des Blockbuchs **[14]** schließlich erfolgte, um abzuklären, ob es grundlegende Unterschiede in den Schwärzen gibt, die man bei Holzdruck und Typendruck verwendete.

4.3 Allgemeine Interpretation der Ergebnisse

4.3.1 Papierzusammensetzung

In der Tabelle 4.1 sind die sich aus der Analyse ergebenden Spurenelementgehalte für das Papier in Form ihrer jeweiligen oberen und unteren Dezile[4] angegeben, um ungewöhnlich hohe und tiefe Werte, sogenannte Ausreißer, auszuschließen. Die Daten wurden nach der Dünnschicht-Näherung bestimmt und müssen daher mit den aus Abbildung 4.3 ersichtlichen Korrekturfaktoren korrigiert werden, wenn präzisere Werte erwünscht sind.

Besonders fällt zunächst die durchgehend große Variationsbreite der Elementgehalte auf. Für das Element Cu sind die Werte der verschiedenen vermessenen Seiten des Bonner Catholicon in Abbildung 4.4 als Beispiel für diese Streuung gezeigt. Sie ist erklärbar, wenn man Herstellung, Handhabung und Struktur der analysierten Papiere berücksichtigt. So wird neben dem für das Papier möglicherweise charakteristischen Anteil eines Spurenelementes auch dessen Anteil an zufälligen Verunreinigungen nachgewiesen. Hierbei kann es sich wiederum um oberflächliche Verschmutzungen (z.B. mikroskopisch kleine Spritzer der Druckerschwärze oder verwendeter Farben sowie anderer durch Abrieb aufgebrachte Substanzen) als auch um lokale *Anomalien* im Papier selbst (z.B. einzelne *untypische* Papierfasern) handeln. Eine weitere Ursache für die große Variationsbreite im absoluten Gehalt der nachgewiesenen Spurenelemente liegt in den Schwankungen der Papierdicke. So ist der Absolutgehalt des für das Papier charakteristischen Anteils eines Spurenelementes desto größer, je dicker das Papier an der untersuchten Stelle ist. Gerade die vorgefundene Dicke des Papiers an der untersuchten Stelle läßt sich jedoch mit der SYXRF nicht ohne Zusatzkenntnisse bestimmen. Bei den PIXE Untersuchungen des Davis-Teams [Cah84] ging man von einer konstante Ca-Konzentration im Papier von 0.75 % aus, womit sich eine Abschätzung der Papierdicke über den gemessenen Ca-Wert ergibt. Die hier bestimmten Ca-Werte schwanken um einen Faktor von bis zu 4, was einen alleinigen Einfluß der Dicke unwahrscheinlich macht und eine Annahme der Konstanz der Ca-Konzentration fraglich erscheinen läßt. Dies zeigt auch die schon erwähnte Tatsache, daß die Schwankungsbreite der Werte innerhalb eines Blattes, das ja aus einem geschlossenen Produktionsprozeß stammt und daher eine höhere chemische Homogenität besitzen sollte, geringer ist als die Schwankungsbreite über das ganze Druckwerk. Eine weitergehende Betrachtung der absoluten chemischen Gehalte ist daher kaum sinnvoll.

Um für das Papier dennoch typische Eigenheiten im Spurenelementgehalt zu finden, muß man sich daher anderer Methoden bedienen. Hierzu bietet sich eine Überprüfung an, inwieweit die einzelnen Spurenelementgehalte miteinander korreliert sind. Liegt zwischen den absoluten Gehalten zweier Spurenelemente ein hoher positiver Korrelationskoeffizient vor, so ist eine konkrete Beziehung zwischen diesen beiden Spurenelementen zu vermuten. Im speziellen Fall des Papiers deutet eine Gruppe aus Spurenelementen mit zueinander hohen Korrelationskoeffizienten auf eine gemeinsame Quelle hin. In Tabelle 4.2 sind die Korrelationskoeffizienten der Gehalte der im Papier der 36zeiligen Bibel nachgewiesenen Spurenelemente gegeneinander aufgetragen. Es lassen sich hierbei 3 Spurenelementgruppen mit einem annehmbar hohen Korrelationskoeffizienten[5] ausmachen. Es sind dies:

---

[4] Dezile sind die Werte, über bzw. unterhalb von denen jeweils 10 % aller Werte liegen.

[5] Korrelationskoeffizienten kleiner 0.93 lassen den Schluß eines rein linearen Zusammenhangs der Daten nicht

	Ca	K	Sr	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Ti	Ni
1 Catholicon(Frankfurt)	16.4- 40.0	1.11- 3.02	0.07- 0.31	1.65- 3.29	0.11- 0.50	0.21- 1.14	0.08- 0.22	0.49- 1.15	0.12- 0.35	0.01- 0.06
2 Catholicon(Mainz)	17.2- 35.5	0.49- 3.38	0.05- 0.24	1.91- 3.39	0.28- 0.69	0.28- 0.60	0.03- 0.17	0.74- 1.28	0.15- 0.28	≤ 0.02
3 Catholicon(Wolfenbüttel)	26.7- 38.0	0.53- 1.77	0.22- 0.34	2.20- 3.23	0.11- 0.21	0.28- 0.56	0.14- 0.29	0.91- 2.01	0.26- 0.40	≤ 0.02
4 Catholicon(Bonn)	17.2- 28.2	0.19- 2.22	0.11- 0.40	2.26- 3.75	0.38- 0.96	0.54- 1.52	0.34- 1.26	1.12- 2.50	0.17- 0.39	≤ 0.04
5 Dialogus rationis	21.7- 29.7	0.69- 1.70	0.05- 0.23	2.49- 3.80	0.17- 0.27	≤ 0.15	0.12- 0.21	0.79- 1.23	0.21- 0.38	≤ 0.02
6 De articulis fidei	23.6- 30.1	1.65- 2.86	0.21- 0.30	2.50- 4.65	0.20- 0.29	≤ 0.08	0.10- 0.21	0.90- 1.45	0.25- 0.37	≤ 0.02
7 B-36	30.3- 123.	0.02- 1.90	0.21- 0.61	1.56- 3.65	0.10- 0.47	0.27- 0.65	0.08- 0.23	0.42- 0.87	0.18- 0.40	≤ 0.02
8 B-48	24.3- 43.6	0.86- 2.76	0.18- 0.31	2.14- 4.63	0.14- 0.25	0.18- 0.70	0.12- 0.19	0.59- 0.97	0.19- 0.28	0.02- 0.04
9 Vocabularius ex quo	33.2- 62.6	1.95- 3.48	0.17- 0.34	2.34- 4.46	0.13- 0.23	0.25- 1.30	0.11- 0.24	0.73- 1.35	0.16- 0.33	≤ 0.02
10 De morali lepra	24.5- 54.1	2.08- 2.56	0.14- 0.45	2.65- 3.69	0.12- 0.23	0.16- 0.36	0.13- 0.21	0.53- 0.95	0.15- 0.29	≤ 0.02
11 Constitutiones	48.8- 108.3	0.20- 0.66	0.25- 0.41	3.42- 4.50	0.18- 0.30	0.10- 0.46	0.23- 0.43	0.98- 1.45	0.25- 0.40	≤ 0.02
12 Pantheologia	57.3- 72.1	≤ 1.02	0.17- 0.32	2.27- 3.47	0.18- 0.26	0.08- 0.42	0.17- 0.28	0.64- 1.10	0.15- 0.28	≤ 0.03
13 De responsione mundi	50.6- 78.8	2.63- 3.49	0.17- 0.21	2.31- 2.56	0.21- 0.23	0.51- 0.75	0.13- 0.20	0.83- 1.17	0.21- 0.24	≤ 0.01
14 Biblia pauperum	26.7- 60.4	1.38- 4.39	0.21- 0.44	3.84- 5.95	0.18- 0.83	0.02- 0.68	0.15- 0.29	0.37- 0.82	0.25- 0.63	≤ 0.04

Tabelle 4.1: Spurenelementgehalte im Papier der analysierten Druckwerke in $\mu g/cm^2$ nach der Dünnschicht-Näherung. Angegeben sind die oberen und unteren Dezile aller Meßwerte des jeweiligen Elementes.

		Ca	Sr	Ti	K	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb		
			.80	.51	-.09	-.33	.04	-.29	.17	.22	Ca	Korrelationskoeff.
Elementverhältnisse	/Sr	**202.**		.51	.01	-.22	.24	-.02	.17	.35	Sr	
	/Ti	323.	1.64		-.02	.08	.13	.10	.24	.47	Ti	
	/K	85.	1.32	.85		.38	**.68**	.59	.33	.40	K	
	/Fe	40.	.20	.12	.34		**.66**	**.84**	.13	.25	Fe	
	/Mn	141.	.69	.46	**1.25**	**3.95**		**.81**	.19	.44	Mn	
	/Zn	683.	3.22	2.07	5.39	**17.28**	**4.60**		.26	.42	Zn	
	/Cu	435.	2.05	1.34	3.33	12.04	3.12	.70		**.61**	Cu	
	/Pb	207.	1.00	.65	1.94	6.06	1.55	.36	**.79**			

Tabelle 4.2: Korrelationskoeffizienten der im Papier der 36zeiligen Bibel nachgewiesenen Elementgehalte (oben rechts) und zugehörige Elementverhältnisse (unten links). Alle Angaben beruhen auf den nach der Dünnschicht-Näherung bestimmten absoluten Schichtdicken.

- Strontium und Calcium: Da *Ca* von allen nachgewiesenen Spurenelementen am wahrscheinlichsten dem Papier selbst zugewiesen werden kann, ist diese Spurenelementgruppe als charakteristisch für das Papier anzusehen.

- Eisen, Mangan, Zink. und Kalium: Diese Spurenelementgruppe läßt sich wahrscheinlich als typisch für die Verunreinigungen ansehen.

- Kupfer und Blei: Bei ihnen deutet vor allem die relative Zusammensetzung dieser Elementgruppe (*Cu*:44%; *Pb*:56%) auf die analysierte Druckerschwärze der B-36 hin. Die *Cu*- und *Pb*-Gehalte im Papier der B-36 sind daher vermutlich größtenteils kleinsten Verunreinigungen durch die Druckerschwärze zuzuordnen.

Bei dem Papier der untersuchten Catholicon-Exemplare ist die Zuordnung der Spurenelementgehalte zu einzelnen Gruppen jedoch weniger signifikant.

- So ist bei dem Papier des Frankfurter Exemplars (WZ Ochsenkopf) die Korrelation zwischen den Elementen Zink, Mangan, Eisen und Titan, die für Verunreinigungen typisch sind, recht ausgeprägt. Diese Elemente sind aber ebenso wie auch noch Kalium und Strontium deutlich mit Calcium korreliert, so daß sie als Bestandteile des Papiers zu betrachten wären. Einzig Kupfer und Blei weisen keine ausgeprägte Korrelation (auch nicht zueinander) auf. Eindeutige Elementgruppen mit jeweils gemeinsamen Ursprung lassen sich somit kaum ausmachen.

- Bei dem Papier des Mainzer Exemplars (WZ Gallizianimarke) lassen sich wahrscheinlich Calcium, Eisen, Zink, Mangan und mit Einschränkung Nickel zu einer für das Papier

---

mehr zu. Im konkreten Fall muß jedoch davon ausgegangen werden, daß die jeweiligen Spurenelemente nicht ausschließlich durch einen einzigen Prozeß in bzw. auf das Papier gelangten. Vielmehr wird auch jeweils ein kleinerer Anteil des jeweiligen Elementgehalts aus anderen Prozessen stammen. Korrelationskoeffizienten ≥ 0.6 können daher bereits als Indiz für eine mögliche gemeinsame Quelle gewertet werden.

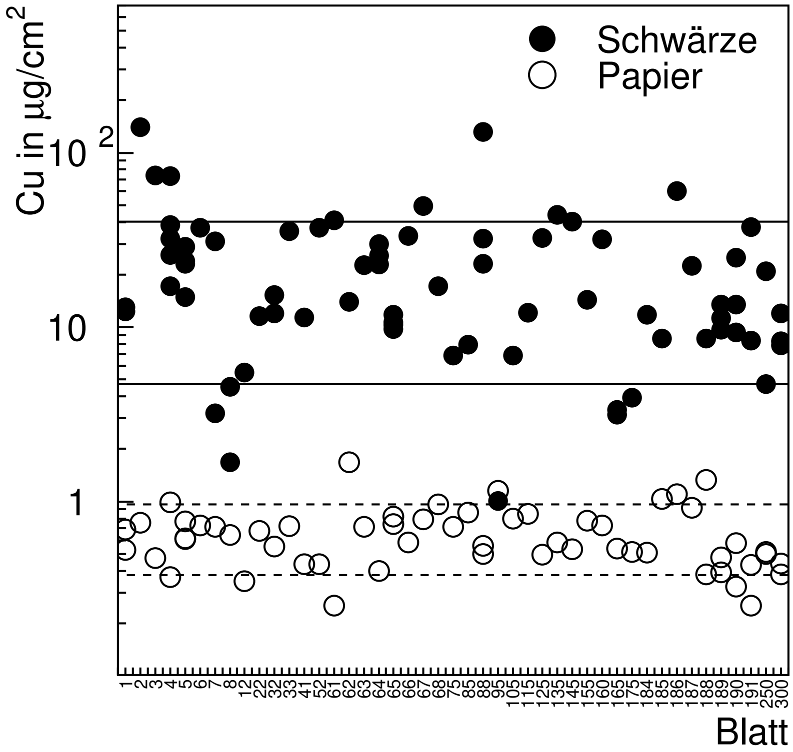


Abbildung 4.4: *Cu*-Gehalte in logarithmischer Darstellung im Papier und in der Druckerschwärze, die sich in den vermessenen Seiten des Bonner Exemplars des Catholicon ergaben. Die jeweiligen Dezilgrenzen, die 80 % der Meßwerte einschließen, sind mit eingezeichnet.

charakteristischen Elementengruppe zusammenfassen. Dagegen weisen Kalium, Strontium, Kupfer und Blei keinerlei signifikante Korrelationen auf und sind somit als *zufällige Verunreinigungen* zu werten.

- Das Papier des Wolfenbütteler Exemplars (WZ Turm oder Krone) weist von allen untersuchten Catholicon-Exemplaren die höchsten Korrelationen auf. Hierbei bilden Calcium und Strontium eine Elementgruppe und Kalium, Eisen, Kupfer, Blei, Zink, Titan sowie erneut mit Einschränkungen Nickel eine andere. Wie schon bei dem Papier der B-36 können Calcium und Strontium als Bestandteile des Papiers und die anderen Elemente als zu Verunreinigungen gehörend eingestuft werden.

- Im Gegensatz hierzu lassen sich für keine der im Papier des Bonner Exemplars (WZ Turm oder Krone) nachgewiesenen Elemente signifikante Korrelationen nachweisen. Tatsächlich handelt es sich bei dem Bonner Exemplar des Catholicon um die einzige im Rahmen der hier vorgestellten Analyse untersuchte Inkunabel, die vollständig restauriert wurde. Es ist anzunehmen, daß es durch die hierbei verwendeten Verfahren zur Reinigung, Desinfektion, Entsäuerung und Anfaserung neuer Papiermasse zu einer Veränderung der Elementgehalts des Originalpapiers kam, und dessen ursprüngliches Elementmuster somit nicht mehr zu erkennen ist. Da sich jedoch das Einbringen von Spurenelementen durch die bei der Restaurierung verwendeten Mittel global auf das jeweils gesamte Blatt ausgewirkt haben sollte, kann angenommen werden, daß hiervon bedruckte und unbedruckte Stellen im gleichen Maße betroffen wurden. Demnach ist zu erwarten, daß sich die nachgewiesene Zusammensetzung der Druckerschwärzen, die sich ja aus der Differenz der Elementgehalte von bedruckten und unbedruckten Stellen ergibt, durch die Restaurierung nur wenig verändert hat.

Auch bei den Papieren der anderen Inkunabeln sind verschiedene schwache oder starke Korrelationen aufgetreten, die jedoch keine grundlegend neuen Erkenntnisse erbrachten.

Am Beispiel des Bonner Catholicon wird auffällig, inwieweit neben der Zusammensetzung des Originalpapiers auch weitere Effekte für die im Papier nachgewiesenen Elementgehalte von Bedeutung sind. Die Restaurierung hat zwar optisch zu reinen Buchseiten geführt, durch die Behandlung wurde aber auch der Gehalt an Spurenelementen generell erhöht. Wie aus Tabelle 4.1 zu ersehen, finden sich in diesem Exemplar die höchsten Elementgehalte für Cu, Pb, Zn und Mn. Dennoch ist auch nicht auszuschließen, daß in diesem Buch wie auch in den anderen Inkunabeln die beobachteten Elementgehalte des Papiers stark aufgrund anderer Prozesse von dessen ursprünglicher Zusammensetzung abweichen. Hierbei scheinen vor allem oberflächliche Verschmutzungen bei Lagerung und Gebrauch von Bedeutung zu sein. Ebenso ist auch eine Änderung der Elementzusammensetzung aufgrund von Alterungsprozessen denkbar. Dies und die beobachteten großen Variationsbreiten in den nachgewiesenen Elementgehalten lassen eine Unterscheidung der Papiere durch ihre Elementgehalte nicht praktikabel erscheinen. Speziell ist eine chemische Klassifizierung der Papiersorten der einzelnen Exemplargruppen des Catholicons durch die in Tabelle 4.1 angegebenen Absolutgehalte nicht möglich, da das Bonner Exemplar als Vergleichsstück zum Wolfenbütteler Band wegen der Restaurierung nicht verwendbar ist und sich somit die Signifikanz der gefundenen verschiedenen Elementgruppen nicht einschätzen läßt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die oben dargelegte Änderung der Elementgehalte für die Analyse der Druckerschwärze von untergeordneter Bedeutung ist, solange man davon ausgehen kann, daß sie die bedruckten Stellen im gleichen Maße wie die unbedruckten betrifft. Zudem werden durch die oben beschriebene Vorgehensweise des Einzelblattabzugs etwaige globale Verschmutzungen einzelner Seiten berücksichtigt.

4.3.2 Zusammensetzung der Druckerschwärze

Die Spurenelementgehalte der Druckerschwärze in Tabelle 4.3 sind durch Abzug der im Papier nachgewiesenen Spurenelementgehalte berechnet. Die Absolutgehalte vor allem der Elemente Cu und Pb in der Druckerschwärze scheinen für eine mögliche Unterscheidung der Schwärzen von Bedeutung zu sein. Störend wirken sich jedoch die hier wieder beobachteten großen Variationsbreiten aus, die für Cu als Beispiel auch in Abbildung 4.4 gezeigt sind. Denn zum einen können die Variationsbreiten im Absolutgehalt der nachgewiesenen Elemente in der Druckerschwärze grundsätzlich nicht geringer sein als die im Papier. Zum anderen ist die *Dicke* der Druckerschwärze an der untersuchten Stelle von entscheidender Bedeutung. Sie kann durch unterschiedlich starken Auftrag während des Druckvorgangs und aufgrund von Konzentrationsänderungen in der Druckerschwärze (z.B. durch Verdunsten oder Verdünnen) vor dem Druck stark variieren. Des weiteren kann es auch während des Gebrauchs und der Lagerung der Inkunabeln, z.B. durch Abrieb, zu einer Verringerung der Dicke der Schwärze gekommen sein. Schließlich ist auch nicht auszuschließen, daß bei der Analyse bedruckter Positionen vereinzelt auch Stellen analysiert wurden, die nur teilweise bedruckt waren, was eine insgesamt geringere Dicke vortäuscht. Um derartige Schwankungen in der Dicke der Druckerschwärze zu berücksichtigen, empfiehlt es sich

	Ca	K	Sr	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Ti
1 Catholicon (Frankfurt)	< 4.36	< 1.07	< 0.16	< 0.61	**2.80- 18.78**	≤ 1.97	< 0.12	< 0.11	< 0.03	< 0.14
2 Catholicon (Mainz)	< 3.34	< 0.99	< 0.12	< 0.27	**2.65- 19.98**	0.14- 1.48	≤ 0.26	< 0.05	< 0.02	< 0.11
3 Catholicon (Wolfenbüttel)	< 5.13	< 0.34	≤ 0.22	< 0.33	**0.86- 44.62**	≤ 0.94	≤ 0.28	< 0.17	-	< 0.03
4 Catholicon (Bonn)	< 8.16	< 1.04	< 0.17	< 0.29	**4.71- 40.26**	≤ 1.16	< 0.32	< 0.20	< 0.03	< 0.14
5 Dialogus rationis	< 3.02	≤ 1.66	≤ 0.21	< 0.45	**0.95- 31.11**	0.10- 41.78	≤ 0.25	< 0.19	≤ 0.02	< 0.12
6 De articulis fidei	-	< 1.00	< 0.23	-	0.03- 3.21	**1.10- 57.18**	≤ 0.73	-	< 0.01	< 0.06
7 B-36	< 17.16	≤ 2.12	≤ 0.40	< 0.78	**3.13- 40.35**	**7.63- 121.13**	≤ 0.37	< 0.15	≤ 0.02	≤ 0.30
8 B-48	< 17.21	< 1.75	< 0.10	≤ 3.11	**0.70- 8.78**	**0.36- 25.48**	≤ 0.10	< 0.12	≤ 0.02	≤ 0.23
9 Vocabularius ex quo	< 3.06	< 1.56	< 0.18	< 0.77	**2.43- 17.26**	**3.40- 15.41**	≤ 0.13	< 0.11	≤ 0.02	< 0.09
10 De morali lepra	< 21.07	< 0.47	< 0.03	< 0.71	**0.46- 4.04**	≤ 0.19	≤ 0.08	< 0.17	-	≤ 0.18
11 Constitutiones	< 1.48	≤ 0.44	≤ 0.29	< 0.80	**0.50- 2.65**	**3.36- 44.37**	< 0.13	< 0.19	≤ 0.02	≤ 0.18
12 Pantheologia	≤ 21.45	≤ 1.27	< 0.10	< 0.54	**1.38- 7.54**	0.01- 1.28	≤ 0.17	< 0.28	-	≤ 0.17
13 De responsione mundi	-	**2.21- 5.42**	< 0.08	**2.78- 3.95**	**6.66- 10.25**	0.04- 1.26	**0.09- 0.16**	-	≤ 0.03	0.01- 0.17
14 Biblia pauperum	< 4.63	< 1.12	< 0.19	0.57- 12.15	**1.37- 5.46**	≤ 0.44	**0.15- 0.89**	< 0.07	< 0.02	≤ 0.15

Tabelle 4.3: Spurenelementgehalte in den Druckerschwärzen der analysierten Druckwerke nach Abzug der im Papier nachgewiesenen Absolutgehalte. Angegeben sind die oberen und unteren Dezile der Spurenelementgehalte in $\mu g/cm^2$ nach der Dünnschicht-Näherung (Fall 1 und 2) bzw. nur die oberen Dezile (Fall 3 und 4). Die Fallunterscheidungen sind in Abbildung 5.5 auf Seite 100 veranschaulicht.

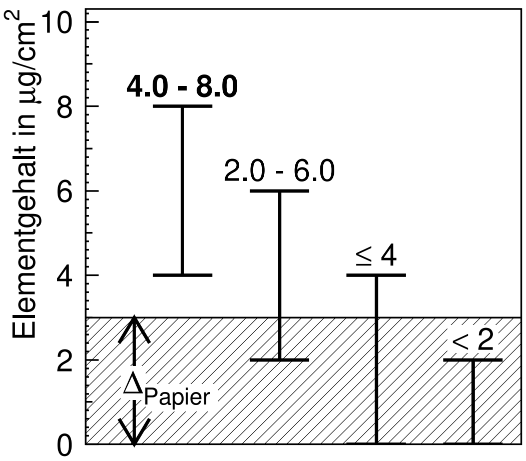


Abbildung 4.5: Veranschaulichung der Fallunterscheidungen 1–4 der in Tabelle 4.3 gegebenen Ergebnisse der Analyse der Druckerschwärze. Grundsätzlich wurden bei Messungen, in denen das untere Dezil Null war (d.h. in mehr als 10 % der Fälle liegt der Elementgehalt in der bedruckten Stelle unter dem der unbedruckten) nur das obere Dezil angegeben. Ist in diesem Fall das obere Dezil kleiner als die Schwankungsbreite des Elementgehalts im Papier, ist der entsprechende Wert mit $<$ gekennzeichnet (Fall 4) ; lag hingegen das obere Dezil über der Schwankungsbreite des Gehalts im Papier (Fall 3), so sind die Werte mit $\leq$ markiert. Die Elementgehalte, deren unteres Dezil über dessen Schwankungsbreite im Papier lag, sind in Fettdruck angegeben (Fall 1). Da bei diesen Elementen über 90 % aller Messungen an den bedruckten Stellen um mehr als die gesamte Variationsbreite seines Gehalts im Papier über dessen lokalem Papiergehalt lag, können sie als *eindeutig* in der Druckerschwärze nachgewiesen gelten. Im Fall 2 liegt das untere Dezil noch innerhalb der Schwankungsbreite der Papierwerte. Ein Vorhandensein des Elementes in der Schwärze ist wahrscheinlich.

somit, sofern möglich, d.h. sofern sich mehr als ein Element eindeutig in der Druckerschwärze nachweisen läßt, nur Elementverhältnisse und damit nur die relative Elementzusammensetzung der Druckerschwärzen zu betrachten.

4.3.3 Interpretation der Druckerschwärzenzusammensetzung am Beispiel der 36zeiligen Bibel

Wegen der hohen, in der Druckerschwärze der B-36 nachgewiesenen Gehalte an Pb und Cu ist diese besonders geeignet, die Problematik und mögliche Ergebnisse der Analyse der Druckerschwärzen exemplarisch darzustellen. In Abbildung 4.6 sind die gemessenen Werte dieser beiden Elemente gegen die Nummer des jeweils analysierten Blattes aufgetragen. Es wurden insgesamt 47 Blätter, meist auf der Vorderseite des Blattes, vermessen und dabei inklusive von Mehrfachmessungen/Seite insgesamt 99 Spektren an bedruckten Stellen aufgenommen (siehe Anhang C). Es lassen sich folgende Beobachtungen machen:

- Die Gehalte von Pb und Cu nehmen zur Buchmitte hin deutlich zu.
- Die Schwankungen im Absolutgehalt sind über das ganze Buch wesentlich größer (Faktor 10-20) als über jeweils einzelne Seiten (Faktor 2-3). Wiederholte Messungen an einer Seite sind in Abbildung 4.6 übereinander dargestellt.
- Über einzelne Seiten, bzw. Seitengruppen sind Pb- und Cu-Gehalt stark korreliert, wohingegen diese Daten über das ganze Buch betrachtet keine Abhängigkeit aufweisen.

Diese Korrelationen für einzelne Seitengruppen werden deutlich, wenn man die absoluten Cu- und Pb-Gehalte gegeneinander aufträgt. In Abbildung 4.7 zeigen sich klar 5 linear verknüpfte

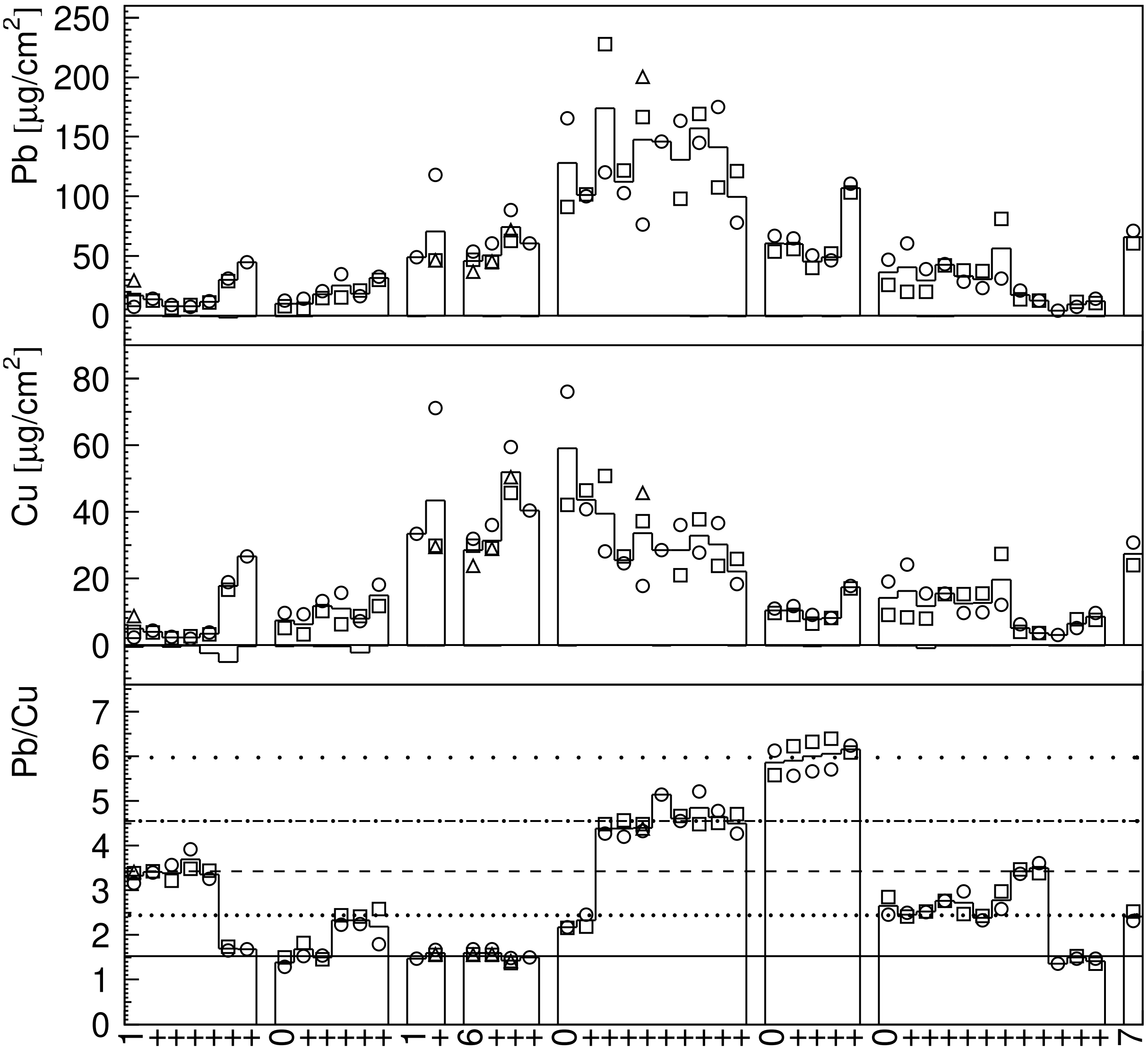


Abbildung 4.6: Absolute *Pb*- und *Cu*-Gehalte und das *Pb*/*Cu*-Gehaltsverhältnis in der Schwärze der angegebenen Seitenfolgen (+ bedeutet Folgeblatt) der B-36. Mehrfachmessungen pro Seite, falls durchgeführt, sind durch die Symbole Punkt, Quadrat und Dreieck unterschieden.

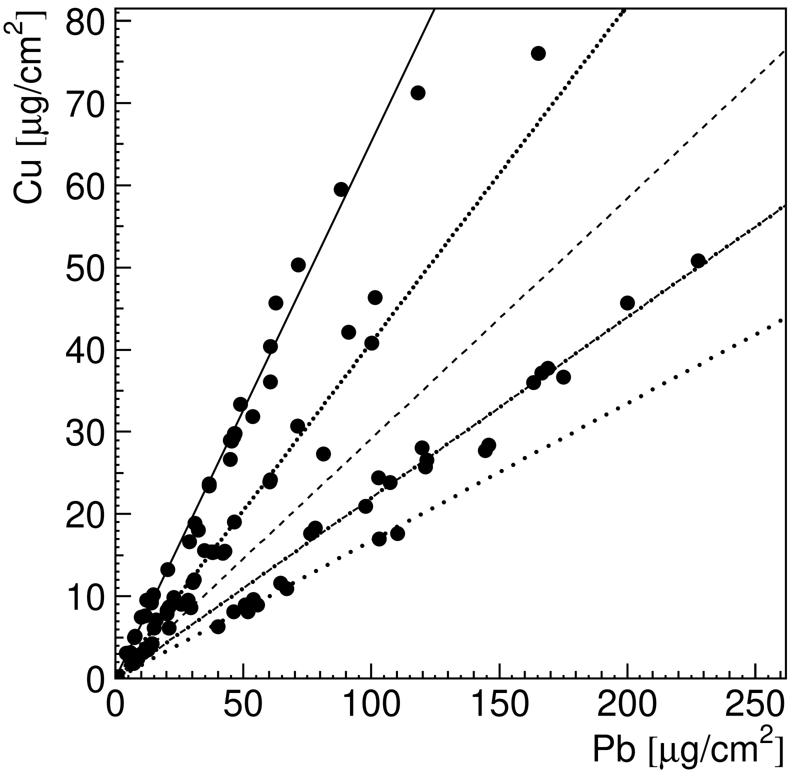


Abbildung 4.7: Absolute *Cu*- und *Pb*-Gehalte in der Schwärze der B-36 gegeneinander aufgetragen. Fünf unterschiedliche Gruppen entsprechend 5 unterschiedlichen Schwärzetypen zeichnen sich ab.

Wertegruppen dieser Elemente. Für diese Wertegruppen ist das *Pb/Cu*-Gehaltsverhältnis einzelner Seiten und auch einzelner Seitengruppen konstant. Als besonders deutliches Beispiel seien die 3 Messungen an dem Blatt 102 der B-36 hervorgehoben. Wie aus Abbildung 4.6 ersichtlich, zeigt eine dieser Messungen stark erhöhte *Pb*- und *Cu*-Gehalte verglichen mit den beiden anderen Meßstellen, die in der Darstellung übereinander liegen. Da alle 3 Messungen das gleiche Elementverhältnis *Pb/Cu* aufweisen, ist eine gleiche Schwärze für diese Seite anzunehmen, was man wegen des Druckvorgangs ja auch erwartet. Der Unterschied in den Absolutwerten ist vermutlich auf einen unterschiedlich dicken Farbauftrag zurückzuführen, der bei der einen Meßstelle ungefähr doppelt so stark ausgefallen sein muß wie bei den beiden anderen.

Da sich einzelne Seitengruppen in ihrem *Pb/Cu*-Verhältnis deutlich voneinander unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, daß diese Seitengruppen jeweils mit unterschiedlichen Druckerschwärzen[6] gedruckt worden sind. Insgesamt lassen sich so wenigstens 5 verschiedene Druckerschwärzen in den untersuchten Bereichen der B-36 nachweisen.

Im Gegensatz zum Verhältnis *Pb/Cu* sind die Absolutwerte dieser Metallanteile nicht oder nur sehr beschränkt als typisch für eine Schwärze anzusehen. Nur wenn zahlreiche Messungen eines Schwärzetyps vorliegen, sind Eigenheiten in diesen Absolutwerten erkennbar. So zeigt z.B. die Schwärze der Untergruppe 3 (gestrichelte Linie in Abbildung 4.7) in allen Meßpunkten nur

---

[6] Als unterschiedliche Druckerschwärzen sollen jeweils die Druckerschwärzen verstanden werden, die sich in ihrer beobachteten Elementzusammensetzung deutlich unterscheiden und bei denen davon ausgegangen werden kann, daß diese Änderungen bereits vor dem Druckvorgang bestanden. Es sei somit unerheblich, ob diese Änderungen auf die Verwendung einer gänzlich anderen Druckerschwärze oder auf eine (gezielte) Zugabe fremder Stoffe zur verwendeten Druckerschwärze, z.B. zum Verdünnen, beruht.

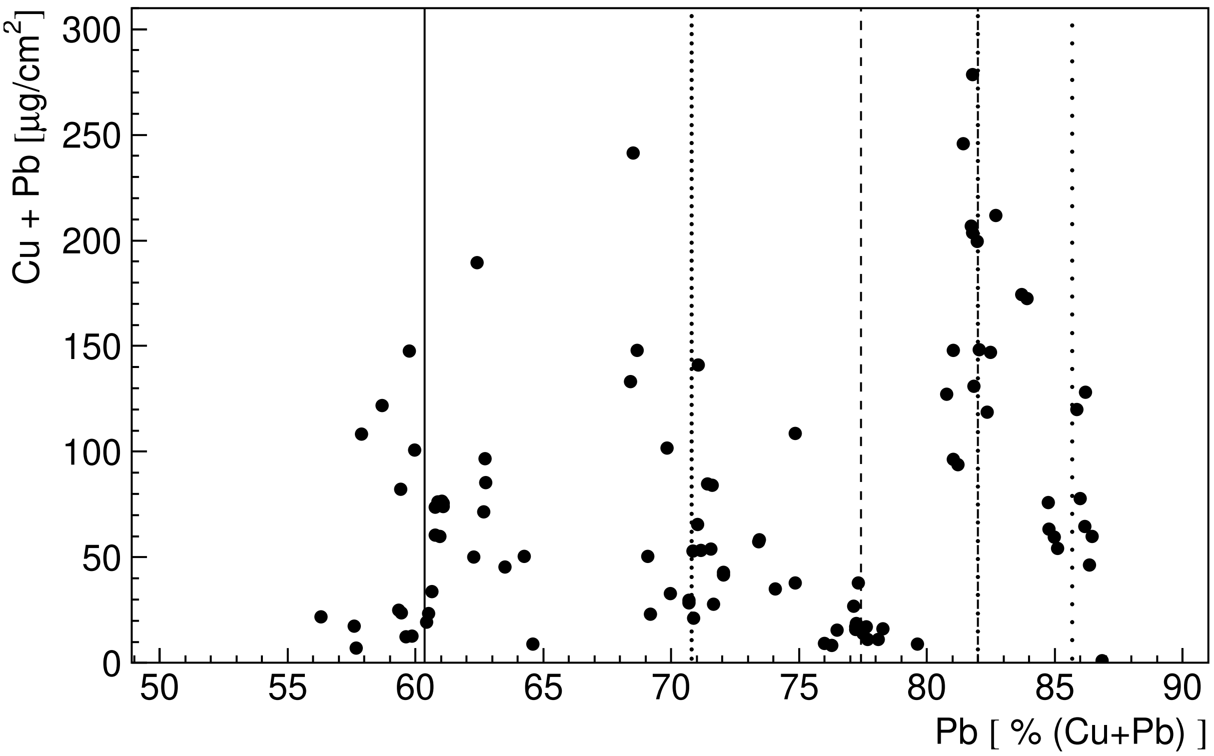


Abbildung 4.8: Absolute Summe des Cu+Pb-Gehalts in Abhängigkeit des prozentualen Pb-Anteils dieser Summe für die Schwärze der B-36.

sehr geringe Gehalte, ist also entweder arm an Metallanteilen oder durchgehend sehr dünn aufgetragen.

Bei Betrachtung aller Werte fällt auf, daß die Abfolge der Verwendung der Schwärzen in der B-36 nicht immer streng an die Reihenfolge der Seiten im Buch gebunden ist, sondern daß häufig weit auseinander liegende Seiten mit der gleichen Schwärze gedruckt wurden. Geht man davon aus, daß von jeder der Druckerschwärzen nur ein begrenzter Vorrat vorhanden war, der vollständig aufgebracht wurde, bevor ein neuer Vorrat angesetzt wurde, und daß jede neu zubereitete Schwärze geringfügig anders in ihrer Elementzusammensetzung ausfiel, also ein unterschiedliches Pb/Cu-Verhältnis aufweist, so lassen sich Aussagen über die Druckgeschichte der B-36 treffen. Derartige Untersuchungen sind bereits anhand der Analyseergebnisse der kalifornischen Gruppe an der B-42 durchgeführt worden, eine Übersicht dieser Ergebnisse ist in [Cah84, Schw86, Schw87, Kus87] zusammengestellt. Auch die B-36 ist nach den vorliegenden Daten nicht chronologisch streng nach der Seitenabfolge gedruckt worden. Weitere Untersuchungen zur Druckgeschichte der B-36 stehen noch aus.[7]

---

[7] Daneben wäre es wünschenswert, die Druckfarbe von Ulrich Boners *Edelstein*, Bamberg: [Albrecht Pfister], 14.2.1461, zu analysieren, um sie mit derjenigen der 36zeiligen Bibel zu vergleichen. Für die Frage, ob Pfister die zweite lateinischen Bibel gedruckt hat, könnten aus dieser Untersuchung entscheidende Hinweise zu gewinnen sein.

Die Schwärzen der B-36 zeichnen sich ebenso wie die der B-42 neben der Präsenz von Pb und Cu auch dadurch aus, daß häufig hohe Gehalte dieser beiden Elemente von über 10 $\mu g/cm^2$ gefunden werden. In diesem Fall reicht eine Darstellung von Elementkorrelationen durch das Elementverhältnis Pb/Cu zur Unterscheidung verschiedener Schwärzen aus. Weist jedoch lediglich eines dieser Elemente einen hohem Gehalt, das andere dagegen nur sehr viel geringeren Anteile auf, so ist eine Verhältnisbildung wegen der sich ergebenden sehr kleinen bzw. sehr großen Werte unpraktikabel. Deshalb soll bereits hier für die B-36 eine Darstellung eingeführt werden, die Vorteile bei der später erfolgenden Betrachtung der anderen Inkunabeln bietet. In Abbildung 4.8 ist die Summe des Cu- und Pb-Gehalts gegen den Pb-Gehalt als Prozentanteil dieser Summe aufgetragen. Diese Darstellung hat den Vorteil, daß Untergruppen und damit Schwärzetypen, insbesondere wenn der Absolutgehalt eines Elementes stark überwiegt, klarer identifiziert werden können. Die gefundenen 5 unterschiedlichen Schwärzen zeigen sich hier als senkrecht angeordnete Punktgruppen. Die beobachtete Streuung der zu einem Schwärzetyp gehörenden Werte ist hierbei kaum größer als der statistische Meßfehler der relativen Pb-Gehalte.

4.3.4 Herkunft der in den Druckerschwärzen nachgewiesenen Elemente

Vor einer Betrachtung der Analyseergebnisse der untersuchten Catholicon Exemplare scheint es zunächst ratsam, auf den möglichen Ursprung der nachgewiesenen Elemente einzugehen. Nach Bloy [Blo67, S.1–48] bestehen Druckerschwärzen aus verschiedenen organischen Substanzen wie Lacken, Ölen und Harzen, denen Ruß, Pech oder ähnliche Kohlenstoffverbindungen als Farbgeber beigemischt wurden. Der Aufbau von chemische Verbindungen läßt sich jedoch nicht mit der SYXRF feststellen. Auch ist die Analyse nicht empfindlich auf die durchweg leichten Elemente dieser organischen Verbindungen. Bei den nachgewiesenen Spuren von Metallen, besonders Pb und Cu, handelt es sich somit nicht um die Hauptbestandteile der Druckerschwärze. Ihr Vorhandensein in den Druckfarben muß daher auf einen oder mehrere der folgenden Prozesse zurückgeführt werden:

- Bei den beobachteten Elementgehalten handelt es sich um gezielte Zugaben zur Druckerschwärze. So wird in den Öl- und Druckfarbrezepten ab dem 15. Jahrhundert oftmals die Verwendung von Cu- und vor allem Pb-Oxiden erwähnt, von denen man annimmt, daß sie als Trocknungszusätze dienten [Blo67, S.12–25]. Änderungen in der Zusammensetzung der Schwärze, wie sie z.B. bei der B-36 auftreten, könnten in diesem Fall sowohl unwillkürlich (z.B. Dosierungsfehler) als auch gezielt (z.B. zur Veränderung der Trockenzeit zwecks Anpassung an saisonale Temperaturänderungen) durch den Drucker selbst hervorgerufen worden sein.

- Die nachgewiesenen Elemente wurden über die zur Druckfarbherstellung verwendeten Ingredienzen eingebracht. Die Zusammensetzung der Druckerschwärze, wie sie sich nach der Analyse ergibt, wäre somit nur indirekt, d.h. über die Auswahl der verwendeten Grundstoffe, vom Drucker beeinflußt worden.

- Des weiteren ist es denkbar, daß diese Elemente durch Verunreinigungen während der Herstellung in die Druckerschwärze gelangten. Als mögliche Quelle ist hierbei unter anderen neben zufälliger Verschmutzung auch der Abrieb an den zur Herstellung verwendeten

Gefäßen zu erwähnen. Abweichungen in der Zusammensetzung der Druckerschwärze könnten demnach rein zufälliger Natur sein oder auf eine Änderung im Herstellungsverfahren hindeuten.

Allen diesen möglichen Prozessen ist gemein, daß die beobachteten Elemente vor dem Zeitpunkt der Drucklegung Bestandteil der Druckerschwärze waren. Demzufolge wird erwartet, daß die vorgegebene Elementzusammensetzung der Schwärze, auch wenn sie u.U. nicht auf einer gezielten Zugabe beruhte, in allen mit ihr gedruckten Seiten nachweisbar ist. Ein so entstandenes Elementmuster kann also als *typisch* für den jeweiligen Vorrat an Druckerschwärze bezeichnet werden. Denn eine gemessene Änderung ist gleichbedeutend mit der Verwendung einer anderen Schwärze. Daher lassen sich an der chemischen Zusammensetzung der Schwärze, sofern man davon ausgehen kann, daß immer nur ein einziger Vorrat in einer Werkstatt in Gebrauch war, zeitliche Abfolgen oder sogar ein Wechsel der Werkstätten ablesen.

- Eine andere mögliche Quelle der beobachteten Elementgehalte stellt die Verschmutzung der Druckerschwärze während des Drucks selbst und hierbei insbesonders ein möglicher Abrieb des Metalls der verwendeten Lettern dar,[8] deren Legierung weitgehend unbekannt ist und auch variieren könnte.

Hierdurch hervorgerufene Veränderungen in der Elementzusammensetzung beruhen nicht auf der Verwendung einer anderen Druckerschwärze und lassen somit keine der oben dargelegten Interpretationen zu. Es sind daher Kriterien notwendig, die zu beurteilen gestatten, inwieweit die beobachteten Elementmuster *typisch* für die Druckerschwärze sind. Da hierbei dem Abrieb an den Lettern eine besondere Bedeutung zukommen könnte, wurde dieser durch die Farbanalyse einer speziell ausgewählten Inkunabel, und zwar von Isidorus von Sevilla *De responsione mundi et de astrorum ordinatione*, Augsburg: Günther Zainer, 7. Dezember 1472 **[13]**, abgeschätzt. Denn diese Inkunabel besitzt auf mehreren Seite eine Kombination von Typen- und Holzschnittdruck. Bei einem Vergleich des Bonner Exemplars mit Folienkopien eines Exemplars der Herzog August Bibliothek ergab sich bei allen sieben in der Inkunabel enthaltenen Abbildungen eine simultane Deckungsgleichheit von Holzschnitt- und Typendruck. Abweichungen in Lage und Orientierung der Holzschnittdrucke zu denen des Typendrucks konnten nicht beobachtet werden. Man kann daher davon ausgehen, daß der Druck der jeweils ganzen Seite in einem Arbeitsgang erfolgte[9]. Dementsprechend müßten Typen- und Holzschnittdruck mit derselben Druckerschwärze ausgeführt worden sein. Mögliche Unterschiede in den untersuchten Elementzusammensetzung dieser Druckerschwärzen zueinander lassen sich daher auf den Abrieb zurückführen. Im Rahmen der Untersuchung wurden an einer Seite dieses Werkes 4 unbedruckte und jeweils 3 mittels Holzschnitt- und Typendrucks bedruckte Stellen analysiert. Die hieraus erhaltenen absoluten

---

[8] Das Davis-Team [Schw83, S.304, Anm.19] stellt allerdings eine solche Möglichkeit von vornherein in Abrede, weil die Lettern deren Meinung nach andernfalls sofort unbrauchbar geworden wären. Für den Abrieb kleinster Mengen scheint diese Annahme jedoch nicht gerechtfertigt (siehe Seite 108)

[9] Günther Zainer soll im Winterteil des Heiligenlebens, den er am 25. Oktober 1471 abschloß, die Holzschnitte noch in einem jeweils zweiten Druckvorgang eingefügt haben, während sie im Sommerteil vom 27. April 1472 gemeinsam mit den Typendruck ausgeführt worden sein sollen [Schm58]. Zainer scheint demnach die Technik der gemeinsamen Ausführung von Holzschnitt- und Typendruck in seinen nachfolgenden Werken, wie der untersuchten *De responsione mundi...* beibehalten zu haben.

Schichtdicken sind in Tabelle 4.4 angegeben. Vorab ist wieder ein Vergleich der Daten der bedruckten Stellen mit den Messungen an unbedruckten Stellen nötig. Es zeigt sich, daß nur die Elemente Fe, Cu, Zn, K, Sr und Pb in der Schwärze deutlich nachweisbar sind.

Zunächst auffällig bei der Druckerschwärze dieser Inkunabel ist ihr hoher Fe-Anteil. Dieses Metall ließ sich ansonsten nur noch in der Druckerschwärze des niederländischen Blockbuchs *Biblia pauperum* gesichert nachweisen. Die Verwendung von eisenhaltigen Schwärzen beim Druck von Holzschnitten scheint demnach kein Einzelfall gewesen zu sein. Es ist denkbar, daß bei der Zubereitung der Schwärze alte Traditionen der Tintenherstellung aufrechterhalten wurden oder daß gezielt eine eisenhaltige Tinte zur Druckerschwärze zugegeben wurde, um so ihr Verhalten beim Druck von Holzschnitten zu verbessern. Bei der Analyse des niederländischen Blockbuchs fielen darüber hinaus einige Stellen durch eine besonders kräftige, metallisch schwarze Färbung auf. Ihre Analyse ergab einen ungewöhnlich hohen Fe-Gehalt von im Mittel 60 $\mu g/cm^2$, der sich deutlich von dem der Druckerschwärze an anderen Stellen unterschied (siehe Tabelle 4.6). Da diese Stellen durchweg kleinere Strukturen (z.B. Augen) darstellten, kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei ihnen um Nachbearbeitungen handelt, bei denen eine eisenhaltige Tinte (vermutlich Eisengallus) verwendet wurde. Das Fe/Cu-Verhältnis von etwa 30 in diesen Retuschen entspricht dem, das in Tinten in Handschriften des 11. Jahrhunderts [Cam93] und in Schriften Galileis [Car96] durch PIXE-Messungen festgestellt wurde und das in diesen Manuskripten im Bereich von 10–50 schwankte. Im Gegensatz zu derartigen Tinten zeigt die Druckerschwärze der *Biblia pauperum* ein Fe/Cu-Verhältnis von etwa 1.6, was die Annahme einer speziellen Druckerschwärze für Holzschnitte stützt. Denn der gemessene Fe-Gehalt in der Schwärze des Blockbuchs kann nicht durch unerkannte Retuschierarbeiten erklärt werden, da dann keine Korrelation zum Cu bestehen dürfte. Die Elemente Fe, Cu und Zn in dieser Schwärze, die recht gut zueinander korrelieren, können somit als *typische* Gruppe für diese Druckerschwärze angesehen werden.

Bei den kombinierten Holzschnitt- und Typendruck der *responsione mundi* wiesen die nachgewiesenen Gehalte dieser Elemente weder absolut noch in ihren Verhältnissen signifikante Unterschiede zwischen Holzschnitt und Satzdruck auf. Dies stützt die obige Annahme, daß beides mit derselben Druckerschwärze ausgeführt wurde. Anders verhält es sich hingegen mit dem Kalium, dessen Gehalt in den bedruckten Stellen zwar deutlich über dem der unbedruckten liegt, das jedoch keine deutliche Korrelation zu den Gehalten eines anderen Elementes aufweist. Das Kalium ist somit wahrscheinlich kein wesentlicher Bestandteil der Druckerschwärze und wurde vermutlich aufgrund eines anderen Prozesses in den bedruckten Stellen besonders angereichert, z.B. durch die Verwendung eines kaliumhaltigen *Streumittels*, das möglicherweise zum Abbinden der Druckerschwärze auf frisch bedruckten Seiten benutzt wurde. Auch können eventuell Reste des Reinigungsmittels, das zur Säuberung der Druckplatte verwendet wurde, zu der Kaliumanreicherung an den bedruckten Stellen geführt haben [Blo67, S.51].

Deutliche Unterschiede im Elementgehalt der durch Holzschnitt und Letterndruck aufgebrachten Druckerschwärze findet man nur für Sr und Pb. Beide Elemente zeigen im Letterndruck erhöhte Werte. Während der mittlere Sr-Gehalt in der durch Letterndruck aufgebrachten Druckerschwärze noch innerhalb der Streuung des unbedruckten Papiers liegt und somit rein zufälliger Natur sein kann, trifft dies auf das Pb nicht zu. Die beobachteten höheren Pb-Gehalte im Letterndruck weisen somit auf einen Abrieb des Letternmetalls hin. Gestützt wird dies auch durch die erwartungsgemäß niedrige Korrelation der Pb-Gehalte zu den Gehalten der ande-

		Ca	K	Sr	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Ti
unb.		70.31± 17.10	3.22± 0.51	0.23± 0.07	2.50± 0.17	0.22± 0.02	0.67± 0.14	0.18± 0.04	1.07± 0.21	$\leq$ 0.01	0.25± 0.04
Satzdruck	1	-	5.03	0.03	3.95	9.13	0.42	0.16	-	0.03	0.07
	2	13.85	2.21	0.08	3.04	6.66	1.26	0.13	0.03	-	0.02
	3	-	5.25	0.11	2.78	7.47	3.64	0.13	-	0.05	0.19
	$\bar{S}$	-	4.16± 1.69	0.07± 0.04	3.25± 0.61	7.75± 1.26	1.77± 1.67	0.14± 0.02	-	0.03± 0.02	0.09± 0.09
Holzdruck	1	-	5.79	-	3.17	10.25	0.52	0.12	-	0.03	0.01
	2	-	3.81	-	3.24	9.05	0.04	0.09	-	-	0.02
	3	-	5.42	-	7.09	19.46	0.10	0.25	-	0.01	0.17
	$\bar{H}$	-	5.01± 1.05	-	4.50± 2.24	12.92± 5.69	0.22± 0.26	0.15± 0.08	-	0.01± 0.02	0.07± 0.09

Tabelle 4.4: Analyseergebnisse der *De responsione mundi et de astrorum ordinatione* von Isidorus de Sevilla [**13**]. Angegeben sind die im Papier selbst nachgewiesenen (unb.) sowie die in der Druckerschwärze des Satzdrucks und Holzschnittes nachgewiesenen Elementgehalte und deren Mittelwerte ($\bar{S}$, $\bar{H}$) in $\mu g/cm^2$ nach der Dünnschicht-Näherung.

ren, für die Druckerschwärze *typischen* Elemente. Bei den nur 3 Messungen und bei den stark schwankenden Pb-Gehalten kann die Abriebmenge nur grob abgeschätzt werden. Der höchste hierbei nachgewiesene Pb-Gehalt liegt bei 3.64 $\mu g/cm^2$. Ein Abrieb von bis zu 5 $\mu g/cm^2$ scheint demnach durchaus möglich zu sein.

Ein Abrieb dieser Größenordnung entspricht bei einer Annahme einer Letter aus reinem Pb einer Abnahme der Pb-Schichtdicke um 4.4 nm pro Druckvorgang, d.h., es wären über 20000 Druckvorgänge notwendig, um bei diesem hoch angesetzten Abrieb auch nur eine Schichtdicke von 0.1 mm von der Letter abzutragen. Tatsächlich dürfte somit die Abnutzung durch Deformation um ein Vielfaches größer sein als der durch den Abrieb hervorgerufene Materialverlust. Für andere Elemente, z.B. Antimon, das häufig dem Pb zur Härtung mit Anteilen von etwa 5% zulegiert wird, konnte kein signifikanter Abrieb beobachtet werden, da bei der vorgenommen Analyse die Nachweisgrenze von Sb bei etwa 1 $\mu g/cm^2$ liegt. Im Vergleich zum Pb-Wert ist jedoch ein deutlich geringerer Sb-Wert zu erwarteten. Inwieweit diese Abschätzung der Abriebmenge aus der Messung nur eines Druckwerkes verallgemeinert werden kann, muß offen bleiben.

4.4 Spezielle Interpretation der Catholicon-Untersuchungen

4.4.1 Zusammensetzung der Druckerschwärze der Catholicon-Exemplare

In den 4 Exemplaren des Catholicon, die untersucht werden konnten, sind insgesamt 185 bedruckte Stellen ausgemessen worden (inklusive Mehrfachmessungen; am Ochsenkopfexemplar: 65 Stellen auf 38 Seiten, am Gallizianiexemplar: 26 Stellen auf 12 Seiten, am Turm/Kroneexemplar aus Wolfenbüttel: 23 Stellen auf 17 Seiten und am Turm/Kroneexemplar aus Bonn: 71 Stellen auf 46 Seiten). Eine Zusammenstellung aller Meßstellen findet sich im Anhang C. Es ergab sich, daß die Druckerschwärze aller untersuchten Catholicon-Exemplare einen deutlichen Unterschied zu der Schwärze der B-36 aufweist. Es kann in den meisten Fällen nur ein einziges Element, Cu, gemessen werden. Andere Elemente scheinen, zumindest über die Gesamtheit eines Exemplars hinweg, kaum für die Zusammensetzung der Druckerschwärze von Bedeutung zu sein. So liegen die Gehalte nahezu aller anderen nachgewiesenen Elemente für über 90% aller Messungen innerhalb der Schwankungen der Papierzusammensetzung. Allein noch für Pb lassen sich in allen Exemplaren vereinzelt Gehalte in der Druckerschwärze nachweisen, die deutlich über den Gehaltsschwankungen im Papier liegen. Der gemessene Pb-Gehalt liegt jedoch mit < 2 $\mu g/cm^2$ innerhalb des Bereiches, in dem er als Abrieb am Letternmetall[10] gedeutet werden könnte. Neben Pb tritt noch Zn in mehr als 10% der untersuchten bedruckten Stellen in Gehalten auf, die über dessen Schwankungen im Papier liegen, jedoch nur im Mainzer und Wolfenbütteler Exemplar. Im Bonner Catholicon, das zur gleichen Exemplargruppe wie das Wolfenbütteler gehört und für das deshalb anzunehmen ist, daß es gleichzeitig und deshalb mit derselben Druckerschwärze gedruckt wurde, sind keine erhöhten Zn-Gehalte in der Schwärze nachweisbar. Deshalb ist nicht anzunehmen, daß Zn ein Bestandteil der Druckerschwärze war und auch nicht, daß es für diese

---

[10] Die Bezeichnung Letter soll im Zusammenhang mit den Catholicon stets als Teil des Drucksatzes verstanden werden. Ob es sich hierbei nun um bewegliche, durch Drähte verbundene Lettern oder um 'slugs' handelt, soll nicht unterschieden werden.

Bibliothek	Wasserzeichen	Cu	Pb	Zn
Frankfurt	Ochsenkopf	10.41± 6.68	0.92± 1.00	0.06± 0.07*)
Mainz	Gallizianimarke	12.54± 8.78	0.84± 0.98	0.12± 0.12
Wolfenbüttel	Turm oder Krone	21.70± 17.31	0.57± 0.88	0.13± 0.15
Bonn	Turm oder Krone	23.73± 24.66	0.45± 0.70	0.18± 0.45*)

*) mehr als 90 % aller Meßwerte innerhalb der Schwankungen der Papierzusammensetzung

Tabelle 4.5: Mittlere Elementgehalte in den Druckerschwärzen der einzelnen Catholicon-Exemplare nach Abzug des Papiergehalts in $\mu g/cm^2$. Der angegebene Fehler gibt die Streuung der Absolutwerte an. Aufgeführt sind nur die Elemente, deren Gehalt an zumindest 10 % aller untersuchten Stellen über deren Schwankungsbreite im Papier liegt.

als *typisch* anzusehen ist[11]. Die über das jeweilige Exemplar gemittelten Elementgehalte von Cu, *Pb* und Zn sind mit ihrer jeweiligen Streuung in Tabelle 4.5 angegeben. Auf die Angabe anderer Elementgehalte wurde verzichtet, da diese im Vergleich zur Streuung ihres Gehalts im unbedruckten Papier zu gering sind, als daß sie ein charakteristisches Merkmal der verwendeten Druckerschwärze darstellen könnten.

Wie Tabelle 4.5 zeigt, lassen sich die einzelnen Catholicon-Exemplare durch ihre mittleren Elementgehalten der Druckerschwärze nicht unterscheiden, da die Gehaltsunterschiede weit kleiner als die jeweiligen Streuungen sind.

4.4.2 Untergruppen

Wenn es Unterschiede in den Elementgehalten der Druckerschwärzen der einzelnen Catholicon-Exemplare gibt, so müßten diese also lokal, d.h. über kleinere Seitengruppen hinweg, vorliegen, wie es ja bei der B-36 zu beobachten war. Da für den Zn-Gehalt keine solchen Untergruppen nachgewiesen werden konnten, beschränkt sich die Betrachtung im folgenden ausschließlich auf die Cu- und *Pb*-Gehalte. In Abbildung 4.9 oben sind die in der Druckerschwärze nachgewiesenen Gehalte an Cu gegen das entsprechende Pb/Cu-Verhältnis aufgetragen. Die darunter dargestellten Häufigkeitsverteilungen, mit der gewisse Pb/Cu-Verhältnisse auftreten, zeigen ausgeprägte Maximalwerte. Diese Verteilungen lassen sich unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers durch Faltung errechnen und sind im Maximum auf 100 normiert. Pb/Cu-Verhältnisse > 0.07 scheinen fast ausschließlich in den Druckerschwärzen des Frankfurter und Mainzer Exemplars aufzutreten, wohingegen Verhältnisse um Werte von 0.02 in den Druckerschwärzen aller Exemplare anzutreffen sind. Dieses Ergebnis läßt sich als mögliche, jedoch nicht signifikante Unterscheidung der Exemplargruppen werten. Denn wegen des geringen nachgewiesenen absoluten *Pb*-Gehalts ist die klare Zuweisung dieser Elementverhältnisse zu unterschiedlichen Druckerschwärzetypen nicht eindeutig möglich. So führen oftmals Mehrfachmessungen auf demselben Blatt zu deutlich unterschiedlichen Elementverhältnissen. Dies deutet darauf hin, daß der nachgewiesene *Pb*-Gehalt stark durch den Abrieb an den Lettern beeinflußt sein könnte. In Abbildung 4.9 oben sind die begrenzenden Kurven für eine Annahme von a) 5 $\mu g/cm^2$ und

---

[11] Daß der Zn-Gehalt beim Bonner Exemplar nicht über dem Schwankungsbereich im Papier liegt, kann auch an dem hohen Zn-Gehalt im unbedruckten Papier des Bonner Exemplars liegen. Tatsächlich weist das Papier des Bonner Exemplars des Catholicon den höchsten Zn-Gehalt aller vermessenen Inkunabeln auf, was vermutlich auf die Restaurierung des Druckwerkes zurückzuführen ist.

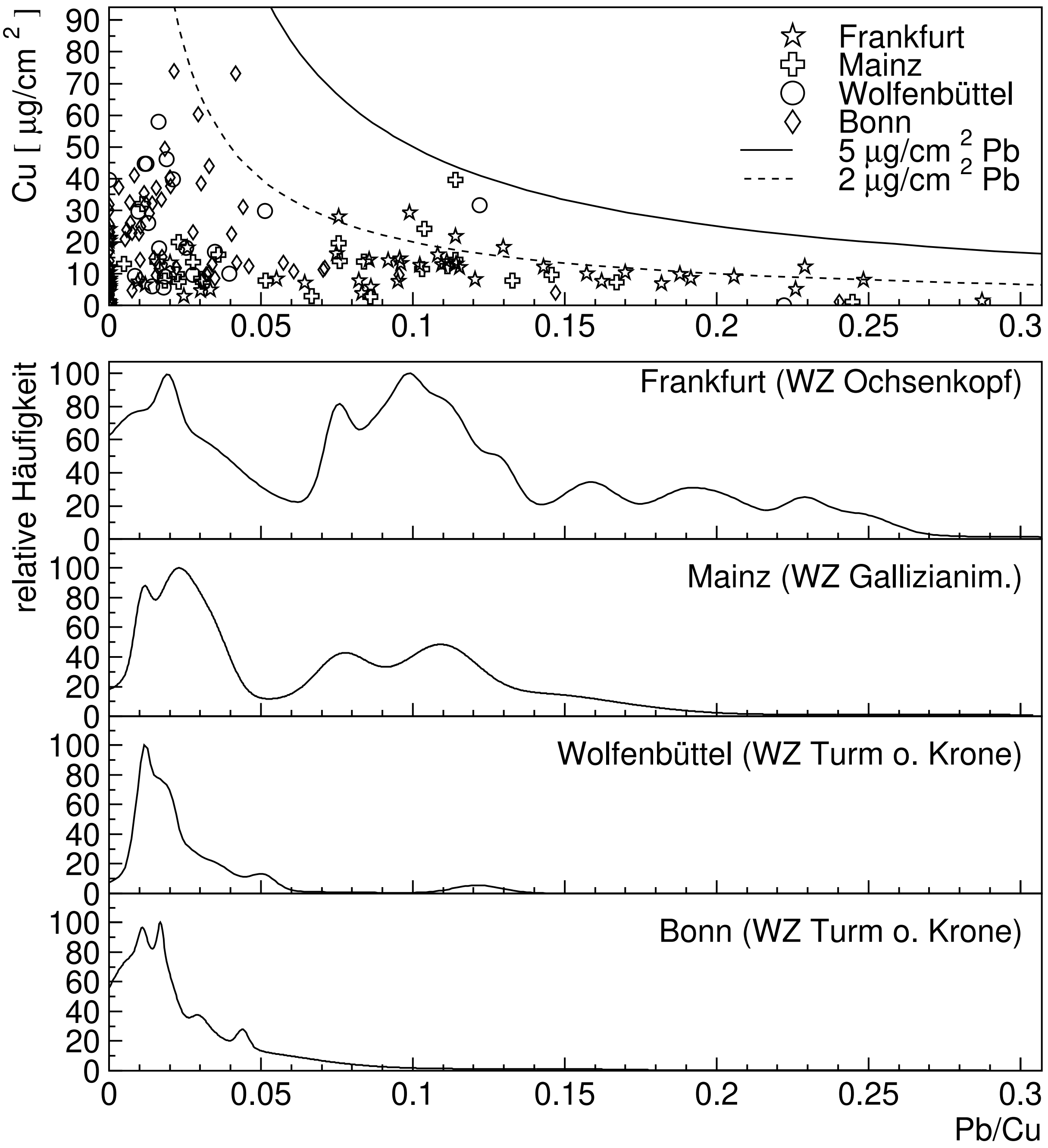


Abbildung 4.9: Cu- und Pb-Gehalte in den unterschiedlichen Catholicon-Exemplaren. Die sich andeutenden unterschiedlichen Häufigkeitsverteilungen des Pb/Cu-Verhältnisses sind wegen der starken Streuung der Daten und wegen der im Bereich eines möglichen Abriebs der Lettern liegenden geringen Pb-Gehalte nur von schwachem Gewicht und können auch als zufälliges Ergebnis eingestuft werden.

b) 2 $\mu g/cm^2$ Abriebmenge eingezeichnet. Keiner der gemessenen Werte liegt rechts der Kurve a) und nur wenige rechts von b).

Einen Sonderfall stellt Blatt 65 des Frankfurter Exemplars mit WZ Ochsenkopf dar. Der Druckerschwärzetyp dieses Blattes, das den Beginn des lexikalischen Teiles des Catholicons markiert, hebt sich von denen aller anderen Typen in allen Catholicon-Exemplargruppen deutlich ab. Der Absolutgehalt des Cu-Anteils in dieser Schwärze ist sehr gering (siehe Tabelle 4.6). Wohl deshalb erscheint der gefundene Pb-Anteil relativ hoch. Dies zeigt sich durch ein hohes Pb/Cu-Verhältnis von 0.82 ± 0.27 (nicht in Abbildung 4.9 dargestellt, siehe jedoch Abbildung 4.10). Dieses Elementmuster findet sich sowohl auf der Vorder- als auch auf der Rückseite nur dieses Blattes. Es wurde in keinem anderen analysierten Blatt, auch nicht in Blatt 65 der anderen Exemplargruppen entdeckt. Die Korrelation zwischen den in der Schwärze dieses Blattes nachgewiesenen Cu- und Pb-Gehalten liegt mit 0.94 sehr hoch. Deshalb ist trotz des geringen absoluten Pb-Gehalts von 1.98 ± 1.01 $\mu g/cm^2$ nicht anzunehmen, daß der Pb-Anteil maßgeblich auf einem Abrieb am Letternmaterial beruht. Vielmehr deuten die Meßwerte darauf hin, daß bei diesem Blatt tatsächlich ein eigener Schwärzetyp verwendet wurde. Geht man hiervon aus, so sind grundsätzlich drei mögliche Fälle zu unterscheiden.

- Der auf Blatt 65 gefundene Schwärzetyp wurde in der gesamten Ochsenkopf-Exemplargruppe auf eben diesem Blatt, aber keinem Blatt einer anderen Exemplargruppe verwendet. In diesem Fall kann angenommen werden, daß diese Gruppe, zumindest zeitweise, nicht zusammen mit den anderen Gruppen aufgelegt wurde. Für den Fall, daß Blatt 65, wie verschiedentlich angenommen [Zed05], als erstes Blatt des Catholicon gedruckt wurde, läge demnach der Druckbeginn der Ochsenkopf-Exemplargruppe vor demjenigen der anderen Papier-Exemplargruppen[12]. Da dieser Schwärzetyp schon auf dem Folgeblatt 66 keine Verwendung mehr fand, ist, sofern sich hierbei die Druckabfolge mit der Blattabfolge deckt, weiterhin anzunehmen, daß nur eine geringe Menge von dieser Schwärze vorhanden war. Es mag sich daher um einen *Restposten* oder eine zu Testzwecken hergestellte Schwärze handeln, die sich im weiteren Verlauf der Drucklegung nicht durchsetzen konnte.

- Außer auf Blatt 65 der gesamten Ochsenkopf-Exemplargruppe findet sich dieser Schwärzetyp auch in den anderen Exemplargruppe, hier jedoch jeweils auf einem, über die ganze Exemplargruppe gleichen, anderen Blatt[13]. Wäre dies der Fall, was aufgrund der Stichprobenhaftigkeit der Untersuchung nicht ausgeschlossen werden kann, so würde dies auf einen gleichzeitigen, aber nicht blattsynchronen Druck der einzelnen Exemplargruppen hindeuten. Demnach hätte sich zur gleichen Zeit für jede Exemplargruppe jeweils ein anderes Blatt im Druck befunden.

- In den Bänden aller Exemplargruppen tritt der entsprechende Schwärzetyp gar nicht oder nur sporadisch auf. Ein derartiger Fall würde weitergehende Betrachtungen erfordern. Eine mögliche, wenn auch unwahrscheinliche Deutung wäre z.B. die, daß die entsprechenden

---

[12] Dies bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, daß mit dem Druck der anderen Exemplargruppen erst nach der Vollendung des Druckes der gesamten Ochsenkopf-Exemplargruppe begonnen wurde.

[13] Da der Wechsel der Schwärze nicht zwangsläufig mit dem Wechsel der jeweiligen Druckform einhergehen muß, wären hierbei auch Verschiebungen des Auftretens dieses Schwärzentypes um maximal ein Blatt in der Druckabfolge zulässig.

Zu Tabelle 4.6: Zusammensetzung der Druckerschwärzen aufgeschlüsselt nach Untergruppen. Angegeben sind nur die Elemente, deren Gehalt zu dem Gehalt des Hauptelements mit einen Koeffizienten von mindestens 0.9 korreliert ist. Eindeutig trennbare Untergruppen sind für die jeweilige Inkunabel fortlaufend durchnumeriert, Untergruppen, die nicht mit Sicherheit verifiziert werden konnten, z. B. wegen Überschneidungen bei Mehrfachmessungen oder großer Meßfehler, sind lediglich mit Buchstaben indiziert. Messungen, die sich keiner Untergruppe zuordnen ließen, wurden nicht berücksichtigt, wodurch sich die Differenz der Gesamtanzahl der Messungen(#) zu der Summe der Anzahl in den einzelnen Untergruppen erklärt.

> Blätter erst später eingesetzt wurden. Sie dürften dann jedoch nicht zusammen mit den Blättern einer anderen Exemplargruppe aufgelegt worden sein, sondern müßten einem *eigenen* Produktionsprozeß entstammen.

Es wäre demnach wichtig, Blatt 65 in anderen Catholiconexemplaren mit WZ Ochsenkopf zu überprüfen, um auszuschließen, daß dieser Schwärzetyp nur sporadisch auftritt, oder gar eine Besonderheit des Frankfurter Bandes darstellt.

4.4.3 Vergleich mit anderen Druckwerken

Ein Vergleich der Zusammensetzung der Druckerschwärze der Catholicon-Ausgaben mit denen der anderen, im gleichen Zeitraum gedruckten Inkunabeln sollte vor allem an den eindeutig in der Druckerschwärze nachgewiesenen Elementen durchgeführt werden. Bei den untersuchten, ausschließlich Typendruck aufweisenden weiteren Inkunabeln **[5]**–**[12]** sind dies lediglich Cu und Pb. Andere Elemente, die nur in ganz geringen Anteilen vereinzelt auftauchen, wurden nicht berücksichtigt, um eine Verzerrung der Darstellung zu vermeiden und einen direkten Vergleich der Pb-Gehalte zu ermöglichen. Wegen der in Tabelle 4.3 gegebenen großen Variationsbreite der Werte kann man vermuten, daß in einzelnen Inkunabeln Gruppen von Seiten als Untergruppen existieren, die gleiches Pb/Cu-Verhältnis, d.h. gleichen Druckerschwärzetypus aufweisen. Die Ergebnisse dieser Datenanalyse sind aus Abbildung 4.10 abzulesen. In ihr sind analog zur Darstellung der Daten der B-36 in Abbildung 4.8 für alle anderen Messungen die Gesamtmengen an $Pb + Cu$ gegen den prozentualen Pb-Anteil in den jeweils gemessenen Schwärzen aufgetragen. Deutliche Untergruppen und Unterschiede der Schwärze in einzelnen Inkunabeln sind zu erkennen. Einzelne Punkte in der Abbildung 4.10 sind nicht als Vertreter eines weiteren Typus einer Schwärze eingestuft und deshalb im folgenden vernachlässigt, da ihr Auftreten auch durch Meßfehler oder durch lokale Verunreinigungen begründet sein kann. Für einen direkten Vergleich sind die Druckfarbzusammensetzungen, die sich aus Untergruppen jeweils mehrerer Meßpunkte ergeben, getrennt in Tabelle 4.6 aufgeführt. Der besseren Übersicht wegen sind hierbei jeweils nur die Elemente angegeben, deren Gehalt hinreichend gut mit dem des eindeutig nachgewiesenen Hauptelements Cu bzw. Pb korreliert. In der Tabelle sind auch die schon beschriebenen 5 Untergruppen der Schwärze in der B-36, des weiteren die Untersuchungsergebnisse für ein Blatt der von Gutenberg gedruckten B-42 [Mom96] sowie die möglichen, aber nicht mit klarer Signifikanz zu ermittelnden Untergruppen 1 a)-d) in den Catholicon-Exemplaren mit aufgenommen.

Für die weiteren Inkunabeln läßt sich aus der Betrachtung des absoluten Pb- und Cu-Gehalts, der als Schichtdicke angegeben ist, aber vor allem aus den Werten des Pb/Cu-Verhältnisses folgendes feststellen:

Inkunabel		Datum	#	Gruppe		Dicke		Cu	Pb	Zn	Fe
				Nr.	#	*Dezile*	[$\mu g/cm^2$]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	Catholicon(Frank.)	1460/(?)	65	1a	22	4.80-20.36	11.27±29.28	100.00	-	-	-
				1b	23	6.29-20.69	14.68±34.13	90.93±2.52	9.07±2.52	-	-
				1c	11	6.15-11.60	9.69±10.98	83.83±3.89	16.17±3.89 [1]	-	-
				2[a]	8	0.77-6.14	4.73±6.55	55.89±7.31	44.11±7.31	-	-
2	Catholicon(Mainz)	1460/1468	26	1a	14	2.88-16.03	11.48±27.85	100.00	-	-	-
				1b	12	8.54-21.11	16.46±35.71	89.24±2.11	9.71±2.26	1.05±0.57	-
3	Catholicon(Wolf.)	1460/1472	23	1a	20	5.73-44.95	23.48±74.92	99.45±0.38	-	0.55±0.38	-
4	Catholicon(Bonn)	1460/1472	72	1a	70	5.51-41.02	24.35±205.44	100.00	-	-	-
5	Dialogus rationis	1465-1469	13	1	6	7.38-37.94	28.51±38.83	100.00	-	-	-
				2	6	2.06-60.84	34.72±57.23	-	100.00	-	-
6	De articulis fidei	um 1469	13	1	12	4.19-60.39	35.68±87.58	4.15±2.29	95.85±2.29	-	-
7	B-36	1458/1460	99	1	29	12.48-108.76	62.29±236.68	39.39±1.87	60.35±1.87	0.26±0.14	-
				2	26	28.01-133.56	69.59±254.10	28.96±2.24	70.81±2.30	0.23±0.12	-
				3	15	8.88-18.53	16.28±28.58	22.59±0.87	77.41±0.87	-	-
				4	16	96.40-211.79	168.92±203.39	18.01±0.89	81.99±0.89	-	-
				5	10	46.46-119.89	75.02±82.36	14.33±0.68	85.67±0.68	-	-
8	B-48	1462	31	1	14	3.06-10.58	8.11±12.99	100.00	-	-	-
				2	17	5.73-33.76	21.58±66.74	-	100.00	-	-
9	Vocabularius ex quo	1469	18	1	16	6.03-26.42	18.55±39.65	45.86±4.37	54.14±4.37	-	-
				1a[b]	2	22.10-28.38	24.65±4.34	70.01±4.75	21.89±3.62	0.58±0.02	-
10	De morali lepra	(?)-1470	12	1	12	0.46-4.04	2.81±9.11	100.00	-	-	-
11	Constitutiones	1471	23	1a[d]	15	15.73-39.80	30.45±46.32	-	100.00	-	-
				1b[d]	6	2.32-48.11	29.61±55.19	7.82±0.59	92.18±0.59	-	-
12	Pantheologia	1473	19	1	19	1.38-7.54	5.15±22.16	100.00	-	-	-
13	De responsione mundi	1472	6	1	6	9.82-13.54	14.36±14.03	71.70±2.87	-	1.05±0.23[2]	27.26±2.70
14	Biblia pauperum	um 1465	21	1	19	1.79-16.98	9.81±24.50	36.60±14.20[3]	-	5.02±1.88[4]	58.39±14.35
				2[d]	2	9.20-124.32	66.76±57.56	3.14±0.74	-	9.85±0.89	86.95±1.59
	B-42[e]	um 1455	10	1	10	10.18-60.03	31.42±60.03	49.02±3.6	50.98±3.6	-	-

[a] alle 8 Werte von Blatt 65 recto u. verso

[b] beide Repräsentanten der Untergruppe auf Blatt 50 der Inkunabel

[c] verschiedene Untergruppen auf den selben Seiten, jedoch nach Rahmen und Einsatz getrennt

[d] vermutlich Retuschier-Tusche

[e] aus ref. [Mom96]

[1] Korrelationskoeffizient $K_{CuPb} = 0.83$

[2] Korrelationskoeffizient $K_{CuZn} = 0.87$

[3] Korrelationskoeffizient $K_{FeCu} = 0.87$

[4] Korrelationskoeffizient $K_{FeZn} = 0.85$

Tabelle 4.6: Druckerschwärzen der Inkunabeln aufgeschlüsselt nach Untergruppen, siehe Seite 112.

- **[5]**, *Dialogus rationis*: Es gibt zwei deutlich trennbare Gruppen, die entweder nur Pb oder nur Cu mit etwa gleich hohen absoluten Gehaltsanteilen besitzen.

- **[6]**, *De articulis fidei*: Nur eine Gruppe mit hohem Pb-Anteil ($Pb/Cu > 10$) ist zu finden mit Ausnahme eines einzelnen Wertes von Blatt 6 verso ($Pb/Cu = 1.6$), der allerdings nur sehr geringe Dicke zeigt.

- **[7]**, B-36: 5 Gruppen, siehe Abschnitt 4.3.3.

- **[8]**, B-48: Ähnlich wie bei **[5]** gibt es zwei Hauptgruppen, die eine hauptsächlich mit Cu ($Pb/Cu < 0.3$), das dazu noch in sehr geringen Absolutgehalten auftritt, und die andere mit hohen Pb-Werten und vernachlässigbarem Cu-Gehalt ($Pb/Cu > 9$).

- **[9]**, *Vocabularius ex quo*: Mit Ausnahme von Blatt 50 recto, das im Vergleich zu Cu nur einen geringen Pb-Gehalt aufweist ($Pb/Cu = 0.25$), der jedoch durch eine Wiederholungsmessung bestätigt ist, gibt es eine breit gestreute Gruppe von Schwärzen mit hohen, etwa gleich großen Pb- und Cu-Anteilen ($Pb/Cu = 1.0$ - 1.5), die einem oder auch mehreren ähnlich zusammengesetzten Schwärzetypen zuzuordnen sind.

- **[10]**, *De morali lepra*: nur eine Gruppe, die im wesentlichen lediglich Cu in sehr schwachen Anteilen enthält.

- **[11]**, *Constitutiones*: (Wenigstens) zwei nahe beieinanderliegende Gruppen sind hier vertreten, beide mit hohen Pb- und geringen Cu-Anteilen ($Pb/Cu = 11.5$ und 19, schlecht in der nicht auseinandergezogenen Darstellung der Abbildung 4.10 auszumachen). Zwei Seiten (5 recto, 31 recto) sind allerdings wegen geringerer Pb/Cu-Verhältnisse ungruppiert und können erste Vertreter weiterer Gruppen sein, die wegen der geringen Anzahl der Meßpunkte nicht detektiert wurden. Weiterhin fällt auf, daß in allen 4 Messungen, bei denen sowohl der zentrale Textsatz als auch der marginale Kommentar untersucht wurden (jeweils recto Blatt 5, 31, 49, 60), unterschiedliche Schwärzen nachweisbar waren. Dies könnte für einen getrennten Druck dieser beiden Partien sprechen, wobei allerdings derselbe Schwärzetypus in beiden Einheiten vorkommt. Die genommene Datenanzahl reicht hier für eine weitergehende Untersuchung nicht aus.

- **[12]**, *Pantheologia*: sehr ähnlich wie die Schwärze der **[10]**, nur eine Gruppe mit geringen Cu-Anteilen.

- **[13]**, *De responsione mundi* und **[14]**, *Biblia pauperum*: Diese Werke nehmen eine Sonderstellung ein, da in ihren Schwärzen neben Cu kein Pb, sondern viel Fe gefunden wurde. Dies kann, wie oben beschrieben, auf bei Holzschnitten verwendete Fe-(tinten)haltige Schwärzen hindeuten.

- B-42 von Gutenberg: Die in [Mom96] publizierten 10 gemessenen Werte an einem Blatt der Gutenbergbibel bestätigen die kalifornischen Ergebnisse. Gutenberg verwendete eine Schwärze mit vergleichbar hohen Pb- und Cu-Anteilen mit stark schwankenden Absolutgehalten von etwa 30 $\mu g/cm^2$ Schichtdicke, wie sich aus den Angaben in [Cah84] erschließen läßt.

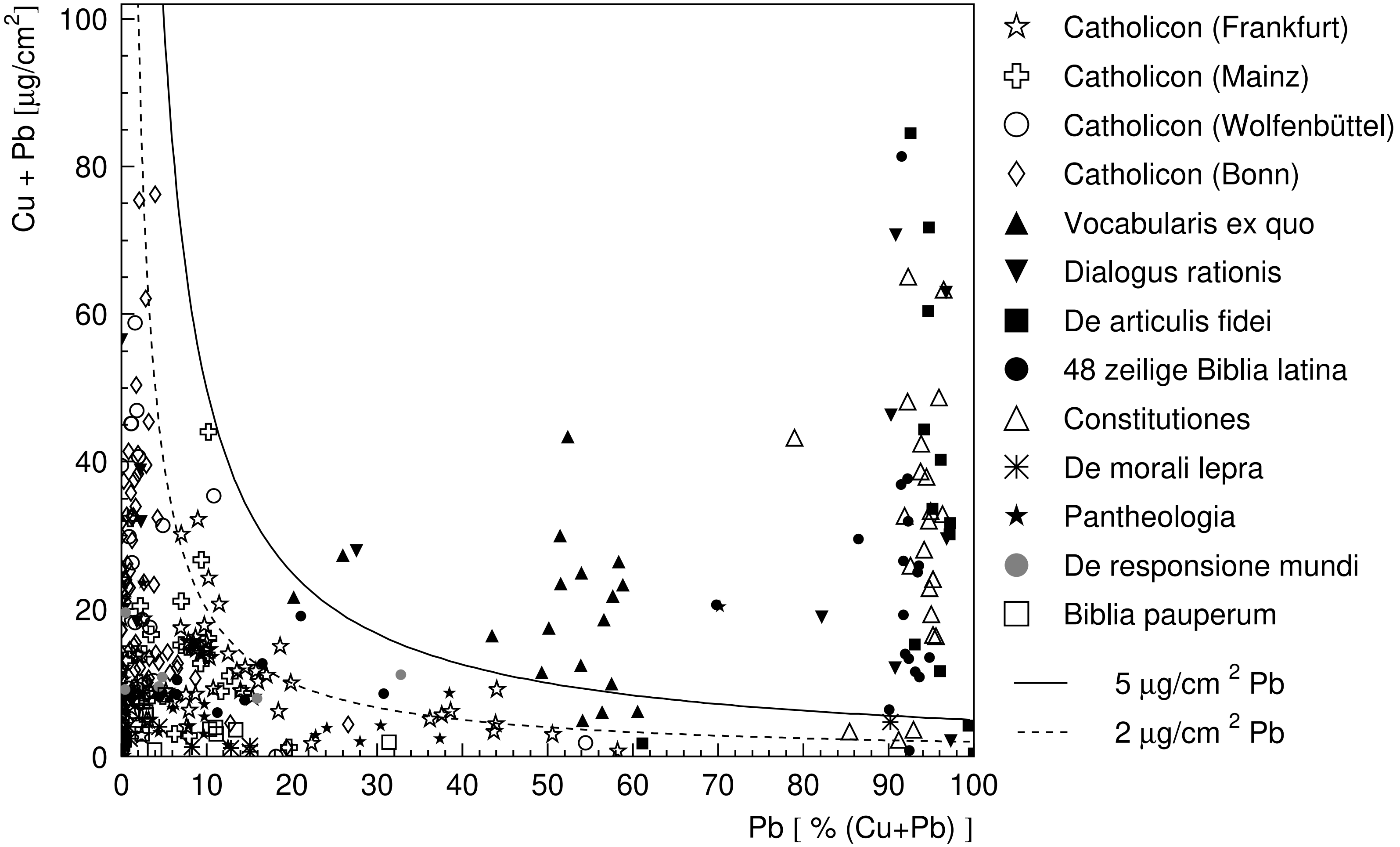


Abbildung 4.10: Absolute Summe des Cu+Pb-Gehalts in Abhängigkeit des prozentualen Pb-Anteils dieser Summe für die Schwärzen der Inkunabeln [**1**]–[**14**] (außer [**7**], B-36, siehe Abbildung 4.8).

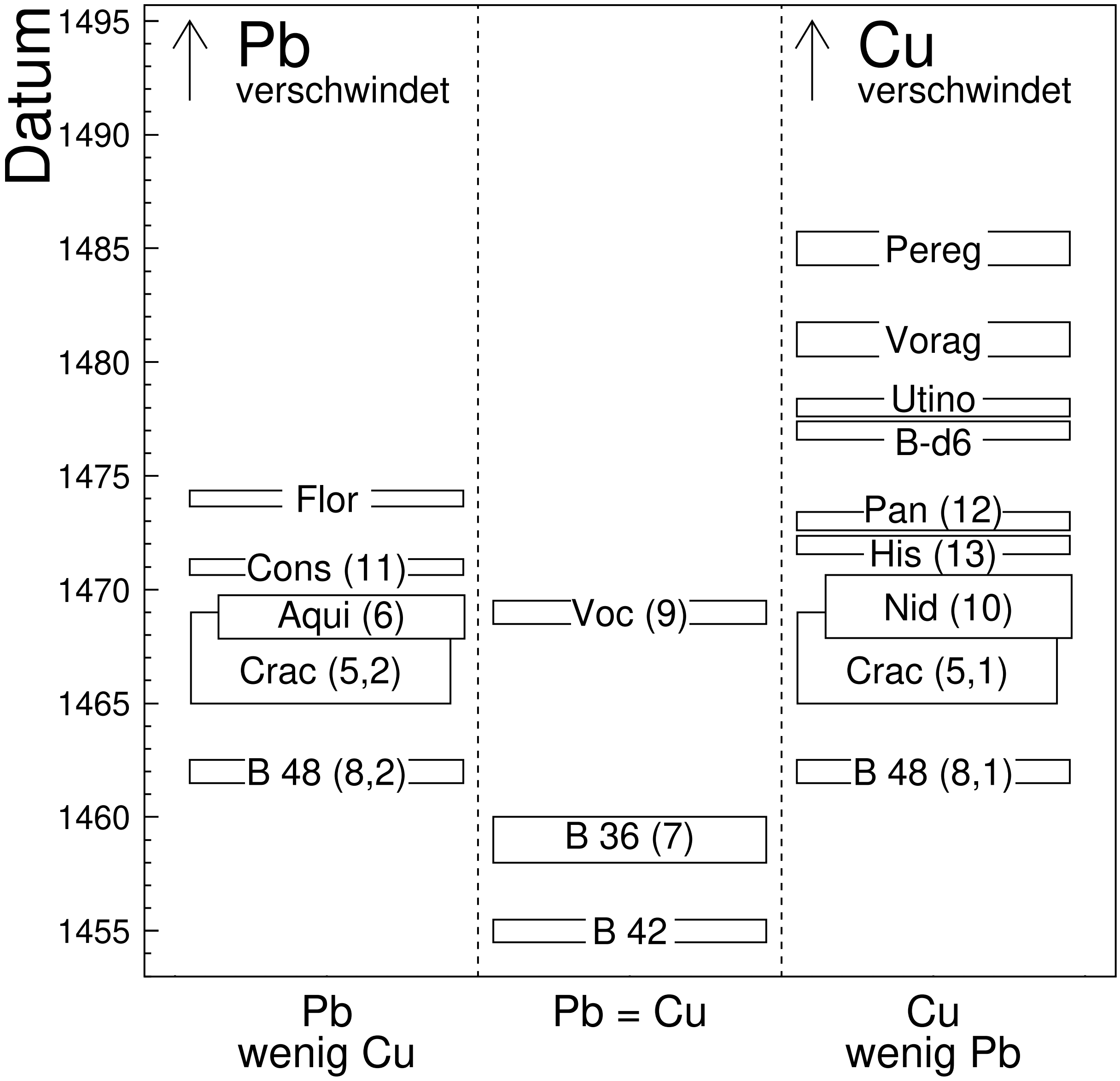


Abbildung 4.11: Verwendungszeit der Druckerschwärzen, die entsprechend ihrer *Pb*/*Cu*-Verhältnisse in die drei angegebenen Klassen eingestuft sind. Neben den in Abschnitt 4.2.2 angegebenen Inkunabeln [**5**]–[**13**] wurden auch die in [Mom96] publizierten Werke mit aufgeführt, sofern sie einen hinreichend hohen *Cu*- und bzw. oder *Pb*-Gehalt aufwiesen. Es sind dies Einzelblätter aus: Biblia latina. [42 Zeilen] [Mainz: Johannes Gutenberg, um 1455] [**B-42**]; Antonius Florentinus: De censuris. Venedig: Johannes de Colonia und Johannes Manthen, 23. September 1474 [**Flor**]; Biblia [deutsch] (6. deutsche Bibel). Augsburg: [Günther Zainer], 1477 [**B-d6**]; Leonardus de Utino: Sermones. Ulm: Johann Zainer, 9. März 1478 [**Utino**]; Jacobus de Voragine: Legenda aurea. Ulm: Johann Zainer, [um 1481] [**Vorag**]; Peregrinus: Sermones. [Ulm: Johann Zainer, um 1485] [**Pereg**].

Die hier und in Tabelle 4.6 zusammengestellten Ergebnisse sind in stark vereinfachter Form in Abbildung 4.11 veranschaulicht. Hierbei wurde der gefundene Schwärzetyp einer von drei Klassen (nur *Pb*, *Pb* = *Cu*, nur *Cu*) zugeordnet und in Abhängigkeit von der Zeit oder des vermuteten Zeitbereichs der Verwendung dieser Schwärze eingetragen. Die Schwärzen mit etwa gleich hohen *Pb*- und *Cu*-Anteilen kommen besonders in den frühsten Druckwerken vor. Jedoch schon ab der Zeit des Druckes der B-48 von Fust und Schöffer 1462 in Mainz ist eine Verwendung von Schwärzen zu beobachten - und dies verstärkt in den nachfolgenden Jahren -, die nur noch durch ein Element, *Pb* oder *Cu*, charakterisiert sind. Aber auch diese Metallanteile nehmen bei den Schwärzen der Folgejahre mehr und mehr ab, was sich durch absinkende Absolutgehalte ausdrückt. Wie die Untersuchungsergebnisse an jüngeren Drucken der Jahre nach 1475 zeigen, überwiegt schließlich ein Schwärzetyp, der ganz metallfrei ist [Mom96]. Ob in der Anfangszeit des Druckens *Pb* und/oder *Cu* intentionell der Schwärze zugesetzt wurde und in welcher Form oder ob eine andere Erklärung für die Präsenz dieser Metalle heranzuziehen ist, muß der weiteren Forschung vorbehalten bleiben.

Die Druckerschwärze der Catholiconexemplare fügt sich gut in die Klasse der nur durch *Cu* bestimmten Schwärzen ein, die ab 1462 nachgewiesen sind. Wie gut zu sehen, weist sie (ohne Berücksichtigung des Elementmusters von Blatt 65 der Frankfurter Inkunabel mit WZ Ochsenkopf) keine signifikanten Unterschiede zu denen einiger anderer Inkunabeln dieser Zeit auf. So findet sich die hauptsächlich durch *Cu* bestimmte Druckerschwärze ebenso in:

der Untergruppe 1 des*'Dialogus rationis'*, 1465-1469,

der Untergruppe 1 der B-48 von Fust und Schöffer, 1462,

der Untergruppe 1 des*'De morali lepra'* von Zell, vor 1470

und der*'Pantheologia'* von Sensenschmidt und Keffer, 1473.

Dieser Druckerschwärzetyp wurde somit bei vielen Druckern über einen großen Zeitraum verwendet. Eine Zuordnung der Druckerschwärze des Catholicon zu einer bestimmten Druckerwerkstatt ist somit nicht möglich. Ebenso kann aufgrund der langen Verwendungsdauer dieses Typs der Druckerschwärze die Drucklegung der einzelnen Exemplargruppen zu unterschiedlichen Zeiten nicht ausgeschlossen werden. Die Schwärze, die nur in dem Blatt 65 des Frankfurter Exemplars gemessen wurde, ist ebenfalls nicht mit einer anderen Druckerschwärze zu vergleichen. Sie weist zwar etwa gleich hohe *Pb*- und *Cu*-Anteile auf und steht somit den Schwärzen der B-42, der B-36 und auch derjenigen des *'Vocabularius ex quo'* von Bechtermünze nahe, ihre Absolutgehalte sind jedoch sehr viel geringer, so daß eine Zufälligkeit oder sogar ein *Pb*-Abrieb der Lettern als Ursache für den *Pb*-Gehalt nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

4.4.4 Abschließende Betrachtungen zur Elementanalyse an den Druckerschwärzen der Inkunabeln

Die vorliegenden Ergebnisse vermitteln einen eher ernüchternden Eindruck von der Nützlichkeit derartiger Untersuchungen für die Frühdruckforschung. Die in die Analyse gesetzte Erwartung, nämlich mittels Elementanalysen eine wesentliche, neue Informationsquelle zu erschließen und so neue Durchbrüche zu ermöglichen, konnte im Großen und Ganzen nicht erfüllt werden. Einzig in

Einzelfällen, wie beispielsweise der B-36, scheinen weiterreichende Schlußfolgerungen anhand der nachgewiesenen Zusammensetzung der Druckerschwärze möglich. Für die meisten der untersuchten Inkunabeln, und dies gilt im besonderen Maße für die analysierten Catholicon Exemplare, ist der hierbei bestehende Interpretationsspielraum jedoch zu groß, um konkrete Aussagen treffen zu können.

Die darüber hinaus gehegte Hoffnung, einzelne Druckwerke anhand eines in der Druckerschwärze nachgewiesenen, chemischen Fingerabdruckes einer bestimmten Druckoffizine zuweisen zu können, muß nach den vorliegenden Analyseergebnissen gar vollends aufgegeben werden. Hierfür sind vor allem die folgende Gründe anzuführen.

Zum einen sind die Konzentrationen der meßbaren Elemente in der Druckerschwärze und auch ihre Anzahl für eine derartige Zuweisung zu gering. So lassen sich mit der SYXRF zwar Metallanteil unterhalb von 1 $\mu g/cm^2$ noch zuverlässig nachweisen; durch zufällige Prozesse, z.B. durch eine nicht sichtbare geringe Verunreinigung, können jedoch um ein Vielfaches größere Mengen in die Meßstelle gelangen. Der insgesamt niedrige Spurenelementgehalt in der Schwärze, der als charakteristisch anzunehmen ist, wird hierdurch so stark gestört, daß die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens kaum Vorteile bietet. Weiterhin muß der Gehalt in der Schwärze durch Abzug des Gehalts in dem Papier ermittelt werden, was den Meßfehler zusätzlich erhöht, wie die großen Schwankungen der Meßwerte zeigen. Zu diesen Dateneigenschaften, die die 'Unschärfe' der Muster bewirken, kommt noch hinzu, daß in den meisten Fällen nur ein oder zwei Elemente, meist Cu und Pb, sicher detektierbar sind. Es ist verständlich, daß mit dieser geringen Anzahl an 'Merkmalen' nicht eine Vielzahl von unterschiedlichen Schwärzetypen unterscheidbar ist. Da die Dicke des Farbauftrags beim Druck stark variiert und mit ihr der Wert des absoluten Gehalts, ist eine Unterscheidungsmöglichkeit nach diesen absoluten Gehaltswerten abhängig von Annahmen über den Schwankungsbereich der Dicke des Farbauftrags. Nach den vorliegenden Daten ist, wenn überhaupt, nur eine grob pauschale Aussage 'wenig - viel' Metallanteil möglich. Damit sind die Meßwerte selbst nur eingeschränkt zu einer Klassifizierung brauchbar. Lediglich das Verhältnis der Metallanteile, das wegen der hohen Schwankungsbreite in den einzelnen Elementgehalten (z.B. aufgrund möglicher Verunreinigungen) eine recht hohe Unsicherheit aufweist, ist charakteristisch für den Schwärzetyp. Wenn nur zwei Elemente meßbar sind, bleibt ihr Gehaltsverhältnis das einzige sichere Merkmal zur Charakterisierung der Schwärze durch eine Spurenelementanalyse.

Ein weiterer Grund für die Ununterscheidbarkeit verschiedener Drucker ist aus den Meßdaten selbst abzulesen. Das Elementverhältnis der zwei meßbaren Elemente Cu und Pb in den Druckerschwärzen ist nicht einmal für ein einzelnes Buch identisch, was bereits aus den kalifornischen Messungen an Gutenbergs B-42 klar wurde und was hier besonders deutlich an den wenigstens 5 Schwärzen der B-36 hervortritt. Auch bei dem *Dialogus rationis* und bei der B-48 konnte in einer der Druckerschwärzen hauptsächlich Pb, in der anderen Cu nachgewiesen werden. Eine derartig krasse Änderung der Druckerschwärze innerhalb eines Druckwerkes spricht gegen die Existenz eines einfachen chemischen Fingerabdrucks, der Zuordnungen zwischen Inkunabeln und Druckerwerkstätten ermöglichen würde. Auch decken die 5 bei der B-36 beobachteten Verhältniswerte unter Berücksichtigung ihrer Schwankung bereits ein Drittel aller möglichen Schwärzen ab, die man mit diesem einem Parameter allein unterscheiden könnte.

Mit den Messungen an allen 14 hier untersuchten Inkunabeln aus der ersten Zeit des Druckens kann nun verallgemeinert werden: Das den Typ einer Schwärze bestimmende Elementverhältnis

Pb/Cu findet sich mit stark unterschiedlichen Werten in ein und demselben, aber ebenso in vielen anderen frühen Druckwerken, wobei das eine oder andere der beiden Elemente sogar ganz abwesend sein kann, d.h. in so geringen Anteilen vorkommt, daß es im 'Rauschen' der Spurenelemente des Papiers unentdeckbar wird. Die aus den kalifornischen Messungen gefolgerte Annahme, daß der Drucker Gutenberg eindeutig an einer Schwärze erkennbar sei, die in ungefähr gleichen Anteilen relativ hohe *Pb*- und *Cu*-Gehalte aufweist, muß nun fallen gelassen werden. Denn auch andere Schwärzen wie die der B-36 oder des *'Vocabularius ex quo'* von Bechtermünze haben vergleichbare Metallanteile. Wegen des hohen *Pb*- und *Cu*-Gehalts der Druckerschwärze der B-36 wurde bereits eine mögliche Verbindung dieser Bibel zur B-42 vermutet [Schw87]. Derartige Zuordnungen, die sich hauptsächlich auf die beobachteten Elementgehalte der Druckerschwärze stützen, erscheinen nach der vorliegenden Analysen nun äußerst gewagt.

Mit diesem aus der großen Anzahl der untersuchten Inkunabeln folgenden Wissen ist es verständlich, daß eine Interpretation der Daten der Catholiconexemplargruppen schwierig ist. Bezweifelt man die Echtheit der in den einzelnen Bänden vermuteten Untergruppen 1a–1c der Schwärzen, was wegen ihres insgesamt geringen Metallanteils, der zu starken Variationen des noch geringeren *Pb*-Anteils, und weiterhin auch wegen verschiedener, nicht eindeutig zur selben Untergruppe zuzuordnenden Mehrfachmessungen gerechtfertigt werden kann, so sind die Druckerschwärzen der einzelnen Exemplare im Rahmen der Analyse als identisch anzusehen. Die weite Verbreitung dieses, vor allem durch den *Cu*-Gehalt bestimmten Druckerschwärzetyps läßt allerdings die Schlußfolgerung eines gleichzeitigen Drucks aller Exemplare nicht zwangsläufig zu. Unterschiedliche Drucklegungen oder sogar unterschiedliche Werkstätten, die diese häufig verwendete Schwärze benutzten, können nicht ausgeschlossen werden.

Hält man hingegen die Elementzusammensetzung der Druckerschwärze für charakteristisch für einen speziellen Schwärzetyp und weiterhin noch die Untergruppen für realistisch, so würde das Auftauchen desselben Schwärzetypus in verschiedenen Exemplargruppen auf einen Druck der einzelnen Exemplare innerhalb einer begrenzten Zeitperiode hindeuten. Allerdings muß man dann annehmen, daß die einzelnen Gruppen nicht zusammen, sondern zeitlich geringfügig versetzt gedruckt wurden. Denn der Typ 1a kommt in allen Exemplargruppen, 1b nur in denjenigen mit WZ Ochsenkopf und Gallizianimarke und 1c nur in der Gruppe WZ Ochsenkopf vor. Auch weisen gleiche Seiten in den verschiedenen Exemplargruppen einen jeweils unterschiedlichen Schwärzetypus auf, wie aus den Listen im Anhang C zu ersehen ist. Demnach wäre eine Exemplargruppe noch im Druck gewesen, während eine andere bereits beendet war. Bei dieser Interpretation ist jedoch zu beachten, daß zum einen die Analyse insgesamt nur stichprobenhaft erfolgte, so daß durchaus die eine oder andere Untergruppe in dem jeweiligen Exemplar nicht entdeckt worden sein könnte. Zum anderen darf auch in diesem Fall die weite Verbreitung der bleiarmen Druckerschwärzen nicht außer acht gelassen werden. Dies gilt insbesondere für die *praktisch bleifreie* Untergruppe 1a, die in allen Catholicon-Exemplaren gefunden wurde. Es ist demnach nicht möglich, anhand der Analyseergebnisse konkrete Aussagen über den Druck der einzelnen Exemplargruppen des Catholicon zu treffen. Sowohl die Firmierung als auch die Datierung des Drucks der einzelnen Gruppen bleiben ungeklärt.

Den vielleicht wichtigsten Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen bietet die beobachtete Sonderstellung des Blattes 65 des Frankfurter Catholicon-Exemplars. Dieses Elementmuster konnte bei den Analysen der anderen Exemplare nicht ausgemacht werden. Sofern dieses Elementmuster nicht auf einen erhöhten Bleiabrieb zurückzuführen ist, wogegen die hohe Korrelation der Elementgehalte spricht, ist es, zumindest für die Papier-Ausgaben, sehr unwahrscheinlich, daß das Blatt 65 zusammen mit einer anderen Exemplargruppe gedruckt und erst später eingesetzt wurde. Sollten sich dennoch in den anderen Exemplargruppen einzelne, weitere Blätter finden, deren Druckerschwärze dieses charakteristische Elementmuster aufweist, so wäre dies ein starkes Indiz für den gleichzeitigen Druck aller Exemplargruppen. Eine genauere Betrachtung von Blatt 65 des Frankfurter Exemplars auch unter anderen Kriterien der Frühdruckforschung wäre somit ein geeigneter Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die vorgestellte Anlage zur SYXRF ist äußerst vielseitig einsetzbar und daher, obgleich vornehmlich für den Einsatz auf dem Gebiet der Archäometrie konzipiert, auch für Elementanalysen mit anderem Hintergrund geeignet. Sie besitzt zahlreiche Einrichtungen, über die sich die Analyse gezielt auf das zu untersuchende Objekt anpassen läßt. Die hierzu notwendigen Anlagen zur Strahlformung und Targethalterung sind in der vorliegenden Arbeit ausführlich dargestellt. Ein besonderes Augenmerk wurde im Rahmen dieser Arbeit dem Nachweis der Röntgenstrahlung gewidmet. Hierbei nehmen vor allem die Betrachtungen zur Detektorefficiency und der Energieverteilung der nachgewiesenen Röntgenstrahlung einen breiten Raum ein. Erfolgt die Elementanalyse durch SYXRF wie im vorliegenden Fall nach der Fundamentalparametermethode, so erfordert dies zusätzliche experimentelle Einrichtungen, die der Strahldiagnostik dienen. Die hierzu im verwendeten Aufbau implementierten Systemkomponenten, ihre Funktionsweise und ihr Einsatzbereich sind ausführlich dargelegt und beschrieben. Mit dem *Online Polarimeter* steht demnächst ein weiteres Hilfsmittel zur Strahldiagnostik zur Verfügung. Dies ist insbesondere deshalb von Bedeutung, da die Verwendbarkeit des Diodenarrays für die seit Anfang 1998 auftretenden, signifikant höheren Strahlqualitäten deutlich eingeschränkt ist.

Die SYXRF ist, da sie im allgemeinen ohne Probenentnahme auskommt und die Analyse für das zu untersuchende Objekt sehr schonend ist, bestens für archäometrische Elementanalysen geeignet. Für die vorgestellten Untersuchungen an den Druckerschwärzen der Inkunabeln zeichnet sie sich darüber hinaus durch zwei weitere besondere Eigenschaften aus. Zum einen ist sie in der Lage, absolute Elementgehalte bis zu wenigen ng/cm^2 nachzuweisen, zum anderen lassen sich mit ihr selbst kleinere Strukturen gezielt analysieren. Obgleich sie somit das wohl geeignetste Verfahren zur Elementanalyse der Druckerschwärzen darstellt, konnte die in die Spurenelementanalyse generell gesetzte Hoffnung, in der Frühdruckforschung zu einem Durchbruch zu führen, nicht erfüllt werden. So ließen sich in den Druckerschwärzen der Inkunabeln im wesentlichen nur Kupfer und/oder Blei und in Ausnahmefällen Eisen und Zink eindeutig nachweisen. Da zudem bei einigen Inkunabeln eindeutige Änderungen in der Spurenelementzusammensetzung der Schwärzen auf verschiedenen Blättern beobachtet werden konnten, ist aufgrund der geringen Anzahl der gesichert nachweisbaren Elemente eine Zuordnung der Inkunabeln zu bestimmten Druckoffizinen im allgemeinen nicht möglich. Dies gilt im besonderen Fall für die analysierten Catholicon-Exemplare, in deren Druckerschwärzen sich fast ausschließlich Kupfer nachweisen ließ. Obgleich sich anhand der Analyse mögliche Ansätze für weitergehende Untersuchungen abzeichnen, bleibt die Druckgeschichte des Mainzer Catholicon weiterhin ungeklärt.

Anhang A

Öffnungswinkel des als Streustrahlungsmonitors eingesetzten Detektors (Kevex 30)

Bei ausgedehnten Strahlungsquellen oder solchen, die eine deutliche Ablage zur Detektorachse aufweisen, kommt es zu einer Reduzierung der nachweisbaren Intensität gegenüber der nach 3.5.1 bestimmten Nachweiswahrscheinlichkeit. Ursache hierfür ist der endliche Öffnungswinkel des Detektors. Dieser beruht vor allem auf der Abschattung der sensitiven Kristallfläche durch die den Kristall umgebenden Bauelemente wie Kristall- und Fensterhalterung sowie seitliche Abschirmungen. Neben diesen Abschattungseffekten bewirkt der *nicht lotrechte* Einfall der Strahlung zudem eine Änderung der effektiven sensitiven Schichtdicke und eine Abnahme der effektiv für den Strahlungsnachweis zur Verfügung stehenden Kristallfläche. Darüber hinaus vergrößert sich die Wegstrecke der einfallenden Strahlung in den absorbierenden Schichten, die dem sensitiven Volumen vorgelagert sind. Für den in der Praxis üblicherweise auftretenden Fall einer ebenen ausgedehnten Strahlungsquelle ist hierzu noch die Änderung im Abstand zwischen dem jeweiligen Element der Strahlungsquelle und dem Detektorkristall hinzuzufügen. Die bei nicht lotrechten Einfall die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors beeinflussenden Effekte sind in Abbildung A.1 schematisch dargestellt.

Insbesondere die für eine Berechnung der Abschattungseffekte notwendigen Parameter wie z.B. Form, Größe und Position der zu Abschattung beitragenden Detektorkomponenten sind in der Regel nicht oder nur unzureichend spezifiziert. Hinzu kommt, daß die Berechnung der Detektorefficiency nach 3.5.1 streng genommen nur auf zylinderförmige Detektorkristalle anwendbar ist. Aufgrund des nicht lotrechten Einfalls ist jedoch das effektive sensitive Kristallvolumen nicht mehr rotationssymmetrisch. Die Efficiencybestimmung bei schrägem Einfall erfordert somit eine deutlich komplexere Berechnung. Im allgemeinen scheint eine direkte Berechnung der sich bei schrägem Einfall ergebenden Änderung der Detektorefficiency nicht sinnvoll. Vielmehr ist eine phänomenologische Beschreibung des endlichen Detektoröffnungswinkels angemessen. Die sich hiernach experimentell ergebende Änderung der Detektorefficiency kann in guter Näherung durch eine Gaußsche Glockenkurve beschrieben werden. In Abbildung A.2 sind die relativen experimentellen Nachweiswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der horizontalen Quellenablage x für den normalerweise als Streustrahlungsdetektor eingesetzten Kevex 30 bei unterschiedlichen Abständen aufgetragen. Mit angegeben sind jeweils die Halbwertsbreiten der sich phänomenologisch ergebenden Glockenkurven. Der Darstellung liegen die Intensitäten der von

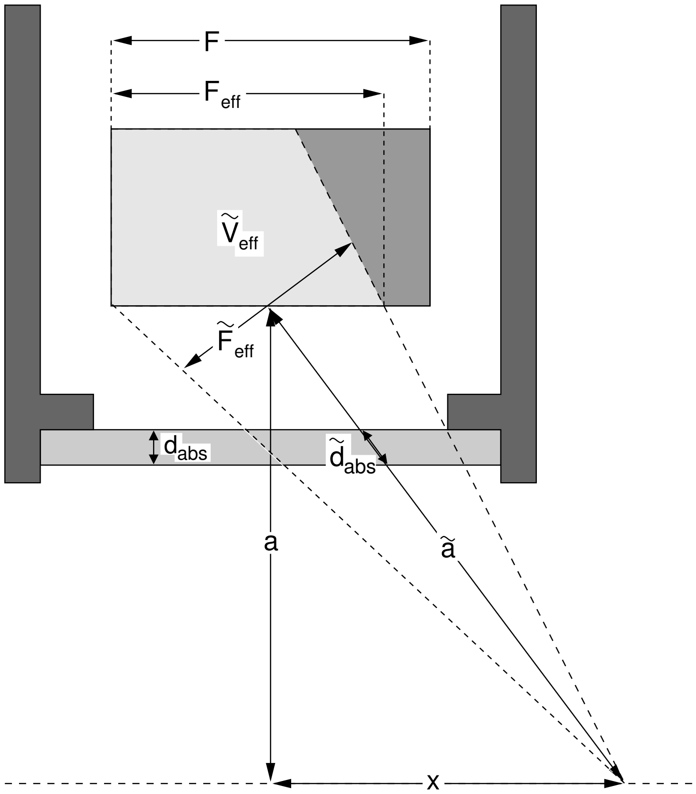


Abbildung A.1: Darstellung der die Detektorefficiency beeinflussenden Effekte bei schrägem Einfall. Es sind dies die Reduzierung der effektiven Detektorfläche durch Abschattungseffekte ($F \rightarrow F_{eff}$), die durch die Geometrie bedingte Reduzierung der effektiven Detektorfläche in Strahlrichtung ($F_{eff} \rightarrow \tilde{F}_{eff}$), die sich insgesamt ergebende Änderung des effektiven Kristallvolumens ($V \rightarrow \tilde{V}_{eff}$) sowie die Zunahmen im Quellenabstand ($a \rightarrow \tilde{a}$) und den Absorberdicken ($d_{abs} \rightarrow \tilde{d}_{abs}$).

einer Americium-241 Eichquelle in eine Energiebereich von 5 bis 30 keV emittierten Röntgenlinien zugrunde.

Anhand von Abbildung A.1 ist leicht zu ersehen, daß die Änderungen der die Efficiency beeinflussenden Größen bei gleichem Ablage zu Abstand Verhältnis annähernd konstant bleiben.[1] Dementsprechend sollte auch die Halbwertsbreite der relativen Nachweiswahrscheinlichkeit bei einer Quellenablage zur Detektorachse weitestgehendst proportional zum Quellenabstand sein. Die in Abbildung A.3 dargestellten Meßergebnisse bestätigen diese Annahme. Hierbei sind die sich experimentell ergebenden Halbwertsbreiten aus Abbildung A.2 gegen den jeweiligen Detektorabstand aufgetragen. Die Abstandsbestimmung erfolgte anhand der Intensitäten, die jeweils bei lotrechten Strahlungseinfall nachgewiesen wurden. Anhand der Abstandsbestimmung ergab sich eine Entfernung von 1.06 cm zwischen dem Berylliumfenster und den sensitiven Bereich des Detektorkristalles.

Die direkte Proportionalität zwischen Abstand und Halbwertsbreite erlaubt nun die Einführung

---

[1] Streng genommen gilt diese Annahme nur, wenn die in Darstellung A.1 gestrichelt eingezeichneten minimalen und maximalen Emissionswinkel annähernd dem mittleren Emissionswinkel entsprechen, der in der Darstellung als durchgehender Pfeil ($\tilde{a}$) eingezeichnet ist. Diese Bedingung ist gleichbedeutend mit einem hinreichend kleinen, durch Kristallfläche und Abstand bestimmtes Raumwinkelelement des Detektors. Da sich bei handelsüblichen Detektoren der Detektorkristall meist ein bis mehrere Kristalldurchmesser hinter dem Eintrittsfenster befindet, ist dies experimentell weitgehend gewährleistet.

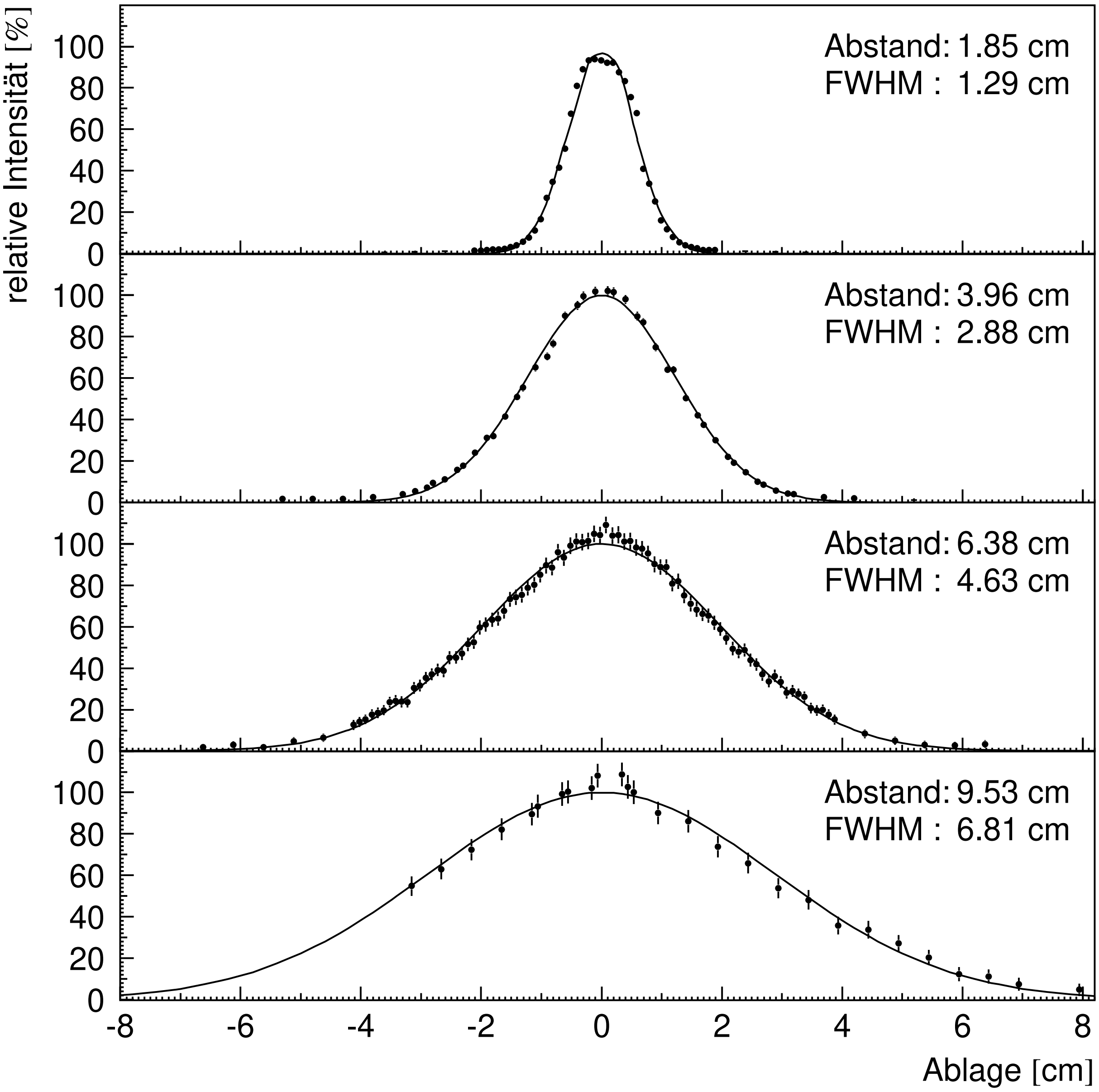


Abbildung A.2: Relative experimentelle Nachweiswahrscheinlichkeiten des Kevex 30 in Abhängigkeit von der Ablage der Quelle zur Detektorachse für verschiedene Abstände. Angegeben ist die bei der jeweiligen Achsenablage nachgewiesenen Intensität der Röntgenlinien eines Am^{241}-Eichpräparates im Energiebereich zwischen 5 und 30 keV bezogen auf die Intensität bei lotrechten Einfall ($I(x = 0) = 100\%$). Die Meßwerte lassen sich phänomenologisch gut durch die mit dargestellten Glockenkurven der angegebenen Halbwertsbreiten beschreiben.

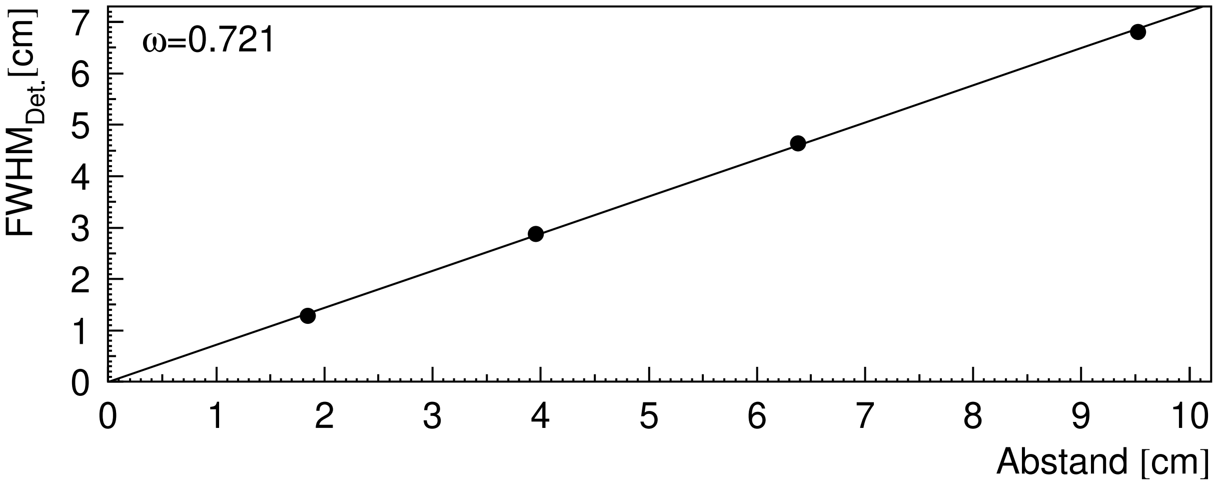


Abbildung A.3: Experimenteller Detektoröffnungswinkel des Kevex 30. Aufgetragen ist die Halbwertsbreite der relativen Nachweiswahrscheinlichkeit nach Abbildung A.2 gegen den jeweiligen Quellenabstand. Die Meßwerte bestätigen die erwartete direkte Proportionalität der beiden Größen. Die hierbei auftretende Geradensteigung von $\omega = 0.721$ entspricht einem diskreten Detektoröffnungswinkel von $\Theta_{Det} = 42.0^o$.

eines festen, vom Quellenabstand unabhängigen Detektoröffnungswinkels Θ_{Det} mit:

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{\mathrm{FWHM}_{Det}(a)}{a} && \text{(A.1)} \\ \Delta_{Det} &= \omega\sqrt{\frac{\pi}{4\log 2}} && \text{(A.2)} \end{aligned}$$

$$\Theta_{Det} = 2 \cdot \arctan\frac{\Delta_{Det}}{2} = 2 \cdot \arctan\frac{\omega}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\log 2}} \qquad \text{(A.3)}$$

Hierbei stellt Δ_{Det} die Breite der Rechteckverteilung dar, die dieselbe Fläche und Amplitude besitzt, wie sie die experimentelle Glockenkurve im Einheitsabstand aufweisen würde. Θ_{Det} stellt demzufolge den diskreten Öffnungswinkel dar, den der Detektor besitzen müßte, um bei einer unendlich ausgedehnten homogenen ebenen Quelle die Intensität nachzuweisen, die er im realen (nicht diskreten Fall) auch tatsächlich registriert.

Die gesamte Detektorefficiency bei Berücksichtigung der Reduzierung der Nachweiswahrscheinlichkeit bei nicht lotrechten Einfall kann somit beschrieben werden durch:

$$\begin{aligned} \epsilon(E,a,x) &= \epsilon(E,a)\cdot\Omega_{det}(E,a,x) && \text{(A.4)} \\ \Omega_{det}(E,a,x) &\approx e^{-\pi\left(\frac{x}{a\cdot\Delta_{Det}(E)}\right)^2} && \text{(A.5)} \\ \text{mit:} \qquad \Delta_{Det}(E) &\approx \text{konstant} && \end{aligned}$$

wobei sich $\epsilon(E,a)$ nach Gleichung 3.10 berechnen läßt. Für den normalerweise als Streumonitor eingesetzten Detektor vom Bautyp Kevex 30 ergibt sich experimentell ein Detektoröffnungswinkel von $\Theta_{Det} = 42.0^o$ (entsprechend: $\Delta_{Det} = 0.767$; $\omega = 0.721$).

Anhang B

Peakformparameter der bei der SYXRF verwendeten Detektoren

Beim Vergleich von experimentellen und theoretisch berechneten, kontinuierlichen Röntgenspektren ist eine Berücksichtigung der durch den Detektor erzeugten Peakform notwendig. Bei der Berechnung der Streustrahlung erfolgt dies bei der in Bonn verwendeten SYXRF durch eine Faltung der theoretisch berechneten Streustrahlungsintensität mit der Peakform, die sich bei der jeweilige Energie für den entsprechenden Detektortyp ergibt. Zur analytischen Beschreibung der Energieabhängigkeit wird hierbei die Peakform in die in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Bereiche unterteilt. Die diese Bereiche charakterisierenden Parameter lassen sich anhand von Eichmessungen ermitteln. Die Energieabhängigkeit dieser Parameter sind durch Fitfunktionen phänomenologisch beschreibbar. In Tabelle B.1 sind die sich für die bei der SYXRF verwendeten Detektoren ergebenden Fitparameter angegeben. Im folgenden findet sich eine zusammenfassende Darstellung der zum Teil bereits unter 3.5.2 eingeführten Funktionen zur Peakformbeschreibung. Die einzelnen Peakbereiche und die sie charakterisierenden Parameter sind hierbei in Abbildung B.1 schematisch dargestellt. In den Abbildungen B.2 bis B.5 schließlich finden sich die Energieabhängigkeit der anhand der Eichmessungen gewonnen Peakformparameter. Ebenfalls mit eingetragen ist in diesen Darstellungen auch die jeweils zur Interpolation verwendete Fitfunktion, wie sie sich nach den in Tabelle B.1 angegebenen Fitparametern ergibt.

Escapepeak

Die in den Escapepeak fallende Intensität kann fundamental anhand der unter 3.14 in Abschnitt 3.5.2 angegebene Formel berechnet werden. Da die Energie des Escapepeaks E_{Esc} einen diskreten Wert besitzt, der in der Regel durch die Energieschrittweite nicht direkt wiedergegeben wird, empfiehlt es sich, die in ihn entfallende Intensität anteilig so auf die jeweils benachbarten Kanäle aufzuteilen, daß deren Linienschwerpunkt die entsprechende Energie besitzt. Die in das Energieintervall dE entfallende Escapepeakintensität $I_{Esc\,K_{\alpha/\beta}}$ zu einer primären Intensität I_0

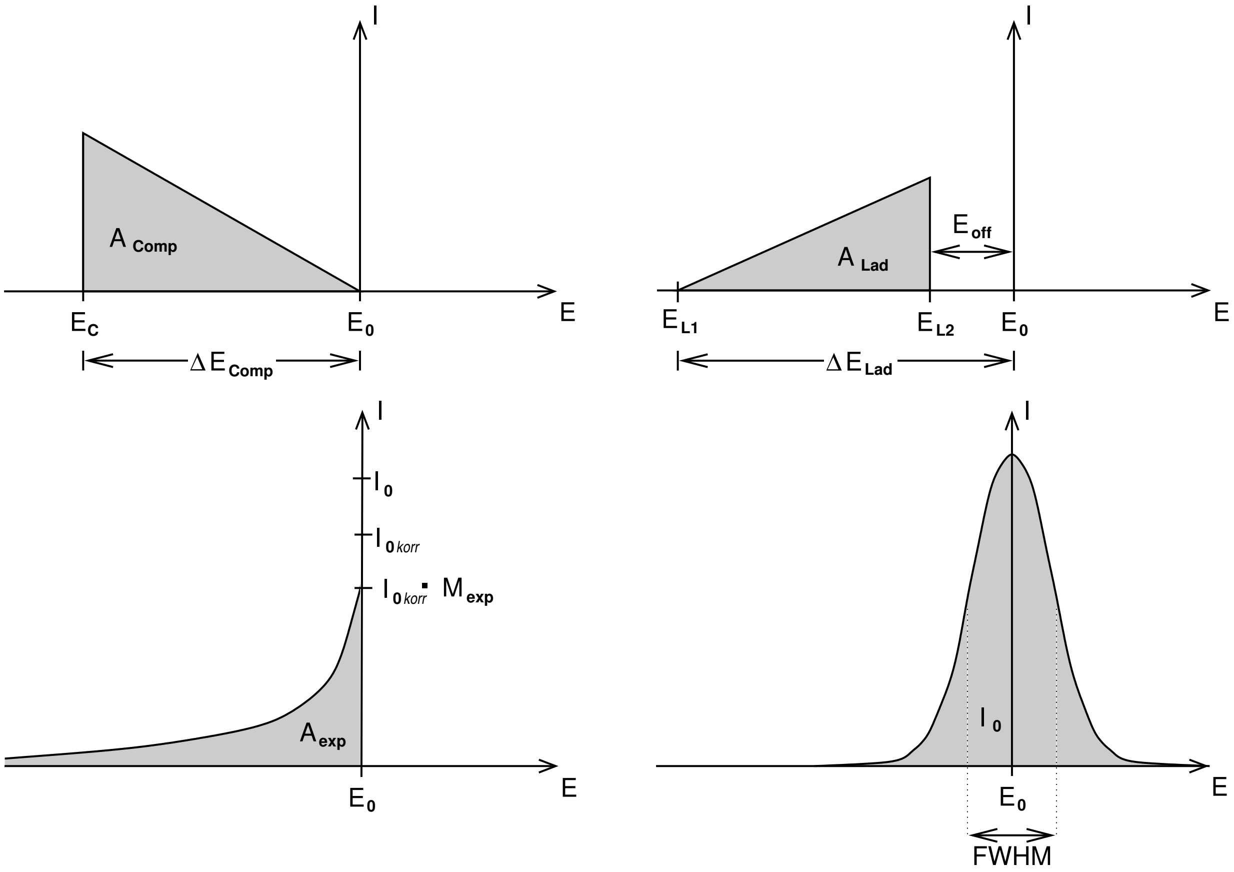


Abbildung B.1: Illustration der Peakformbereiche und der sie charakterisierenden Parameter. Dargestellt sind der Compton rückgestreute Untergrund (o.l.), der rampenförmige Abfall aufgrund der unvollständigen Ladungssammlung (o.r.), die ebenfalls hierauf beruhende Exponentialflanke(u.l.) und die durch die Statistik gegebene Auflösung in Form einer Gaußschen Normalverteilung (u.r.).

der Energie E_0 ist dann gegeben durch:

$$I_{Esc\,K_{\alpha/\beta}}(E) = \begin{cases} I_{Esc}(E_0)\,\dfrac{E - E_{Esc}}{dE} & \forall\; E_{Esc} \leq E < E_{Esc} + dE \\ I_{Esc}(E_0)\,\dfrac{E + dE - E_{Esc}}{dE} & \forall\; E_{Esc} - dE \leq E < E_{Esc} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{B.1}$$

$$I_{Esc\,K_{\alpha/\beta}}(E_0) = I_0\,\frac{\omega_K\, q_{K_{\alpha/\beta}}}{2}\left(1 - \frac{\mu_{(<E_{Kant})}}{\mu_{(>E_{Kant})}}\right)\left[1 - \frac{\mu(E_{K_{\alpha/\beta}})}{\mu(E)}\log\left(1 + \frac{\mu(E)}{\mu(E_{K_{\alpha/\beta}})}\right)\right] \tag{B.2}$$

$$E_{Esc\,K_{\alpha/\beta}}(E_0) = E_0 - E_{K_{\alpha/\beta}} \tag{B.3}$$

Es ist zu beachten, daß die in den Escapepeak entfallende Intensität nicht zur Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors gezählt wird. Sie ist daher der theoretisch berechneten Intensität $I_{theo}(E_{Esc})$ direkt hinzu zu addieren, ohne daß eine Korrektur der primären Intensität $I_{theo}(E_0)$ erfolgt.

Compton rückgestreuter Untergrund

Der durch den Nachweis zuvor inkohärent gestreuter Photonen erzeugte, dem Peak vorgelagerte Untergrund läßt sich phänomenologisch recht gut durch eine bis zum Energiewert der unter 180^o rückgestreuten Photonen hin ansteigende Rampe beschreiben. Die Intensität I_C innerhalb eines Energiebereiches dE bei der Energie E, die sich aufgrund des Nachweises der inkohärent gestreuten Photonen der Intensität I_0 und Energie E_0 ergibt, läßt sich daher wie folgt abschätzen:

$$I_C(E) = \begin{cases} 2A_{Comp}(E_0)\dfrac{E_0 - E}{(\Delta E_{Comp}(E_0))^2}\, I_0\, dE & \forall\; E_0 - \Delta E_{Comp} \leq E \leq E_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{B.4}$$

$$\Delta E_{Comp}(E_0) = \frac{E_0^2/m_o c^2}{\frac{1}{2} + E_0/m_o c^2} \qquad \text{max. Energieverlust bei Comptonstreuung} \tag{B.5}$$

$$A_{Comp}(E_0) = a_{AComp} \cdot e^{m_{AComp} \cdot E_0} \qquad \text{gesamte relative Untergrundintensität} \tag{B.6}$$

Da der Compton rückgestreute Untergrund im allgemeinen nicht bei der Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors mitberücksichtigt wird, muß die hiernach berechnete Intensität zusätzlich zur primären theoretischen Intensität hinzu addiert werden. Ein Abzug der in diesen Untergrund entfallenden Intensität von der der primären Strahlung entfällt, da die hierdurch erzeugten Zählraten zusätzlich zu denen auftreten, die sich nach der Detektorefficiency ergeben.

Rampe der Ladungssammlung

Der Peakbereich, der sich der unvollständigen Ladungssammlung zuordnen läßt, kann recht gut durch eine zu hohen Energien hin ansteigende Rampe beschrieben werden. Bei einer primären Intensität I_0 der Energie E_0 ist die hierdurch in einen Energiebereich dE erzeugte Untergrund Intensität I_L bei einer Energie E gegeben durch:

$$I_L(E) = \begin{cases} 2A_{Lad}(E_0)\dfrac{\Delta E_{Lad}(E_0) + E - E_0}{(\Delta E_{Lad}(E_0) - E_{off}(E_0))^2}\, I_0\, dE & \forall\ E_0 - \Delta E_{Lad} \leq E \leq E_0 - E_{off} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{B.7}$$

$$A_{Lad}(E_0) = b_{ALad} + m_{ALad} \cdot E_0 + n_{ALad} \cdot E_0^2 \qquad \text{Fläche der Rampe} \tag{B.8}$$

$$\Delta E_{Lad}(E_0) = \sqrt{b_{ELad} + m_{ELad} \cdot E_0 + n_{ELad} \cdot E_0^2} \qquad \text{Länge der Rampe} \tag{B.9}$$

$$E_{off}(E_0) \approx \mathrm{FWHM}(E_0) \qquad \text{Obergrenze der Rampe} \tag{B.10}$$

Ebenso wie der Compton rückgestreute Untergrund und der Escapepeak geht auch die Rampe der Ladungssammlung üblicherweise nicht in die Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors mit ein. Die Korrektur erfolgt daher ebenfalls als reine Addition der hierdurch zusätzlich auftretenden Intensitäten.

Exponentialterm der Ladungssammlung

Außer in dem oben dargestellten rampenförmigen Anteil äußert sich die unvollständige Ladungssammlung auch in dem zusätzlichen Auftreten einer exponential zu niedrigen Energien hin abfallenden Flanke. Da anders als bei den bisher vorgestellten Fällen der Hauptanteil der auf die exponentiellen Flanke entfallende Intensität zu dem eigentlichen Peak gezählt wird, geht dieser Anteil in die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors mit ein. Die Korrektur muß daher als *echte* Faltung erfolgen, wobei der Anteil der Intensität, der in die Exponentialflanke fällt, von der primären Intensität abzuziehen ist. Für die hieraus resultierende, korrigierte Intensität I_{0korr} nach Abzug der in die Exponentialflanke fallenden Intensität A_{Exp} gilt:

$$\begin{aligned} A_{Exp} &= I_{0korr} \int_0^\infty M_{Exp} e^{-S_{Exp}\Delta E} d\Delta E = I_{0korr} \left(\frac{M_{Exp}}{S_{Exp}}\right) \\ I_{0korr} &= I_0 - A_{Exp} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow\ I_{0korr} = I_0 \frac{1}{\left(1 + \frac{M_{Exp}}{S_{Exp}}\right)} \tag{B.11}$$

Bei einer theoretischen Intensität I_0 der Energie E_0 ergibt sich aufgrund der Exponentialflanke die in einem Energiebereich von $E - dE$ bis E insgesamt nachweisbare Intensität I_{e+p} somit zu:

$$I_{e+p}(E) = \begin{cases} I_{Exp}(E) & \forall\, 0 < E < E_0 \\ I_{0korr} + I_{Exp}(E_0) & E = E_0 \\ 0 & E > E_0 \end{cases} \tag{B.12}$$

$$\begin{aligned} I_{Exp}(E) &= I_{0korr} \int_{E-dE}^{E} M_{Exp}\, e^{-S_{Exp}(E_0-\tilde{E})} d\tilde{E} \\ &= I_{0korr} \frac{M_{Exp}}{S_{Exp}}\, e^{-S_{Exp}(E_0-E)} \left(1 - e^{-S_{Exp} dE}\right) \end{aligned} \tag{B.13}$$

$$S_{Exp} = a_{SExp} \cdot e^{m_{SExp} \cdot E_0} \quad \text{Steigung des Exponentialterms} \tag{B.14}$$

$$M_{Exp} = a_{MExp} \cdot e^{m_{MExp} \cdot E_0} \quad \text{Amplitude des Exponentialterms} \tag{B.15}$$

Auflösung

Die durch statistische Schwankungen und elektronisches Rauschen bedingte Auflösung des Detektors kann hinreichend gut durch eine Faltung der primären Intensität mit einer Gaußschen Glockenkurve beschrieben werden. Da sich die hierbei zugrundeliegenden Prozesse gleichermaßen auf die primäre als auch auf die den Untergrund zugeordneten Intensitäten auswirken, sollte diese Faltung über die Aufsummation aller bisher dargelegten Korrekturen erfolgen. Die insgesamt in einem Energiebereich dE bei der Energie E vorliegende Intensität I_{PF} bei Berücksichtigung aller oben angegebenen Peakformkorrekturen berechnet sich somit zu:

$$I_{PF}(E) = \sum^{\tilde{E}} \frac{1}{N_{fak}(E_0)}\, e^{-\frac{(E-\tilde{E})^2}{2\sigma(\tilde{E})^2}} \left(I_{Esc\,K\alpha}(\tilde{E}) + I_{Esc\,K\beta}(\tilde{E}) + I_C(\tilde{E}) + I_L(\tilde{E}) + I_{e+p}(\tilde{E})\right) dE \tag{B.16}$$

$$N_{fak}(E_0) = \sum^{\tilde{E}} e^{-\frac{(E-\tilde{E})^2}{2\sigma(\tilde{E})^2}} \tag{B.17}$$

$$\sigma(E) = \frac{\text{FWHM}(E)}{\sqrt{8\log(2)}} \tag{B.18}$$

$$\text{FWHM}(E) = \sqrt{b_{\text{FWHM}} + m_{\text{FWHM}} \cdot E + n_{\text{FWHM}} \cdot E^2} \tag{B.19}$$

Aufgrund der endlichen Kanalbreite dE läßt sich der Normierungsfaktor $N_{fak}(E_0)$ nicht analytisch angeben, sondern muß in der oben angegebenen Form explizit berechnet werden. Da die Auflösung nur lokalen Einfluß besitzt, reicht es im allgemeinen aus, die Summation über $\tilde{E}$ nur in unmittelbarer Umgebung von E_0 auszuführen.

				Link	Kevex 30	PopTop 30	XR-100T
Auflösung	FWHM $[keV]$	b_{FWHM}	$[keV^2]$	0.00159	0.02576	0.04754	0.14960
		m_{FWHM}	$[keV]$	0.00289	0.00266	0.00117	0.00190
		n_{FWHM}	$[-]$	$1.21 \cdot 10^{-6}$	$0.88 \cdot 10^{-6}$	$12.4 \cdot 10^{-6}$	$0.77 \cdot 10^{-6}$
Compt.	A_{Comp} $[I/I_0]$	m_{Acomp}	$[1/keV]]$	0.09338	0.08079	0.03250	0.03290
		a_{Acomp}	$[I/I_0]$	0.00072	0.00099	0.02252	0.04332
Ladungssammlungs Rampe	A_{Lad} $[I/I_0]$	b_{ALad}	$[I/I_0]$	0.00495	0.00790	0.00091	0.01644
		m_{ALad}	$[I/(I_0 \cdot keV)]$	$0.026 \cdot 10^{-3}$	$0.177 \cdot 10^{-3}$	$0.858 \cdot 10^{-3}$	$3.031 \cdot 10^{-3}$
		n_{ALad}	$[I/(I_0 \cdot keV^2)]$	$10.17 \cdot 10^{-6}$	$9.049 \cdot 10^{-6}$	$2.526 \cdot 10^{-6}$	$-25.68 \cdot 10^{-6}$
	ΔE_{Lad} $[keV]$	b_{ELad}	$[keV^2]$	0.73653	1.86318	5.22039	4.20456
		m_{ELad}	$[keV]$	-0.14299	-0.30531	-0.59717	-0.11963
		n_{ELad}	$[-]$	0.00897	0.01426	0.01993	0.00519
Exponentialflanke	S_{Exp} $[1/keV]$	m_{SExp}	$[1/keV]$	-0.03137	-0.07383	-0.03226	-0.11921
		a_{SExp}	$[1/keV]$	13.69951	51.33178	11.14409	24.28648
	M_{Exp} $[I/I_0]$	m_{MExp}	$[1/keV]$	-0.04488	-0.19635	-0.02568	-0.29914
		a_{MEXP}	$[I/I_0]$	0.22502	112.01581	0.37431	64.03245

Tabelle B.1: Fitparameter zur Berechnung der energieabhängigen Peakformparameter nach den in Text Seite 127ff angegebenen Funktionen. Die Bedeutung der einzelnen Peakformparameter ist in Abbildung B.1 illustriert. Die angegebenen Fitparameter beruhen auf den in den Abbildungen B.2 bis B.5 angegebenen experimentellen Werten. Sie entstammen den bereits für die Bestimmung der Detektorefficiency verwendeten Eichmessungen.

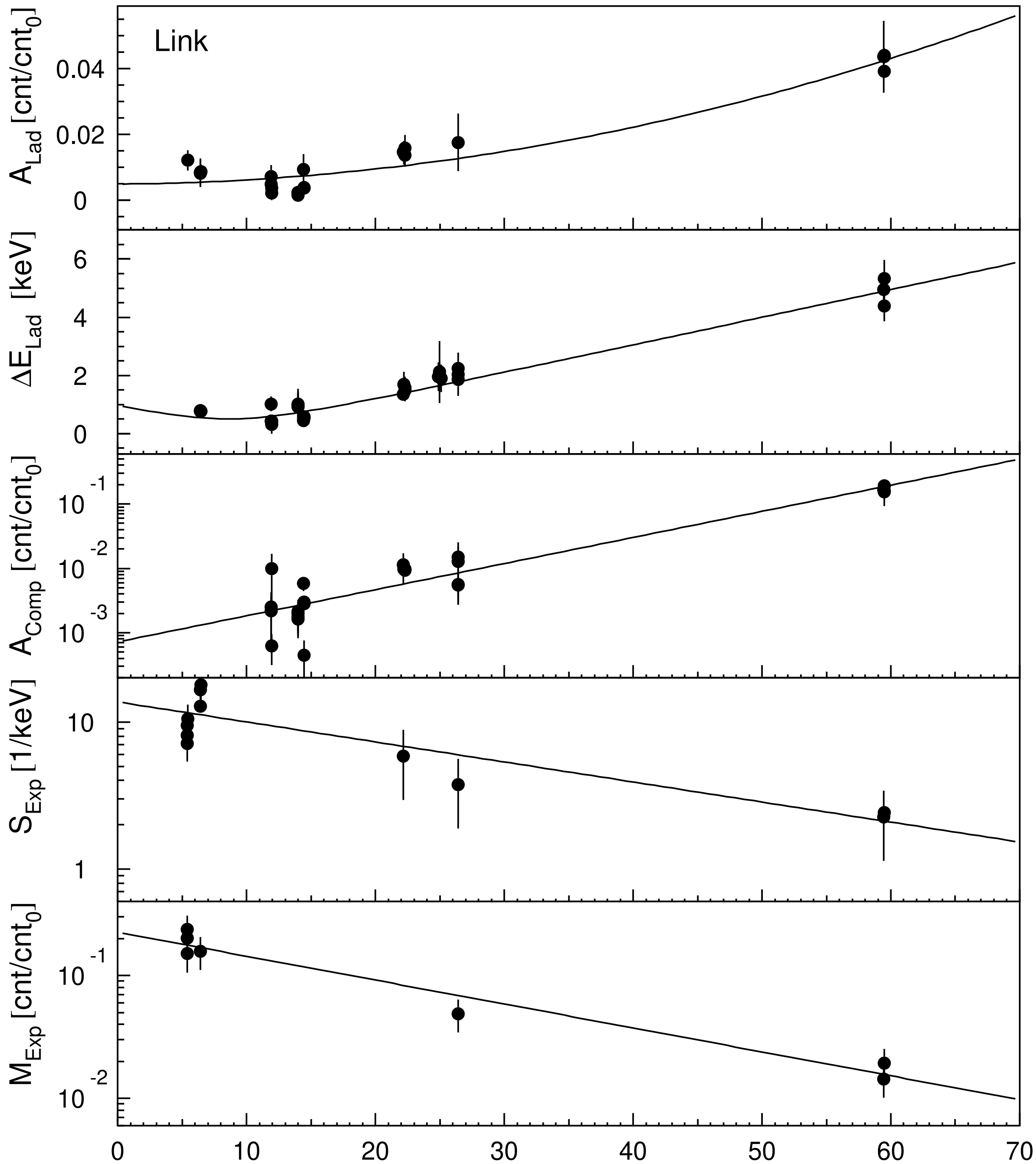


Abbildung B.2: Peakformparameter des Pentafet Siliziumdetektors der Link Baureihe. Dargestellt ist die Energieabhängigkeit der Parameter. Die mit eingezeichneten Fitfunktionen beruhen auf den in Tabelle B.1 angegebenen Werten bei Verwendung der im Text angegebenen Fitfunktionen. Die Bedeutung der einzelnen Peakformparameter ist in Abbildung B.1 illustriert. Eine Darstellung der hierbei nicht mit aufgeführten Energieabhängigkeit der Halbwertsbreite findet sich in Abbildung 3.22.

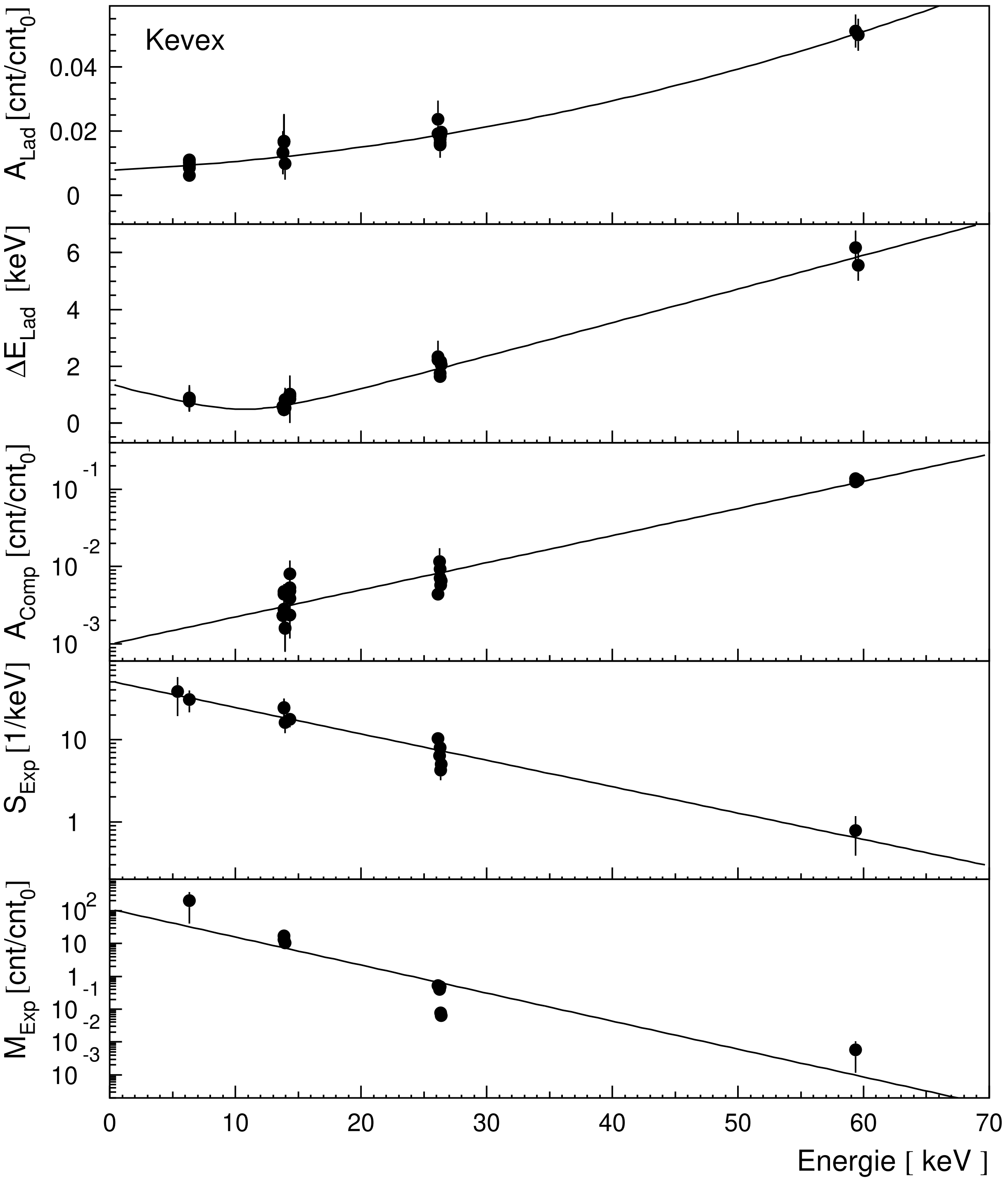


Abbildung B.3: Peakformparameter des Kevex 30 Detektors. Dargestellt ist die Energieabhängigkeit der Parameter. Die mit eingezeichneten Fitfunktionen beruhen auf den in Tabelle B.1 angegebenen Werten bei Verwendung der im Text angegebenen Fitfunktionen. Die Bedeutung der einzelnen Peakformparameter ist in Abbildung B.1 illustriert. Eine Darstellung der hierbei nicht mit aufgeführten Energieabhängigkeit der Halbwertsbreite findet sich in Abbildung 3.23.

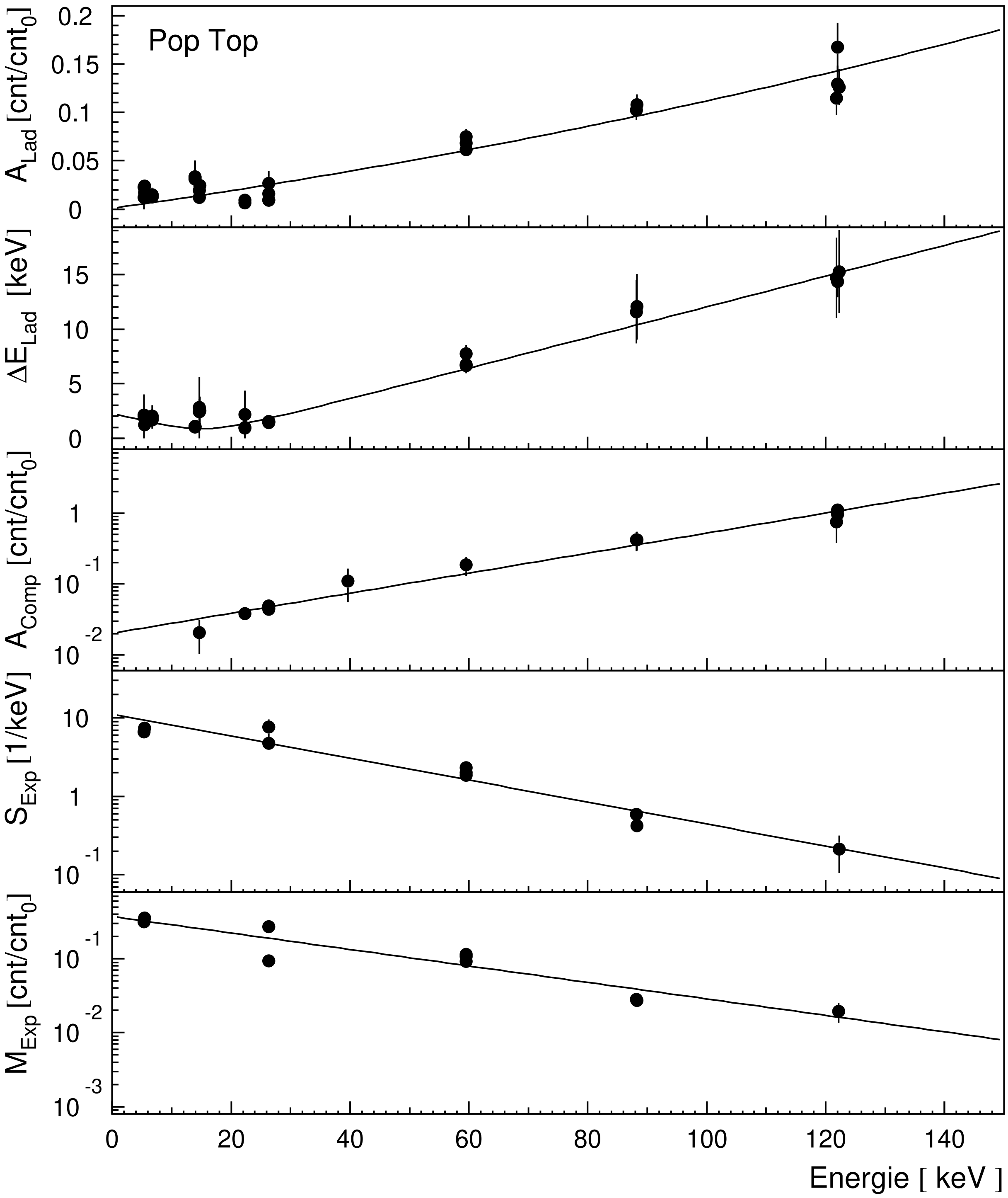


Abbildung B.4: Peakformparameter des 30 mm^2 Germaniumdetektors der PopTop Baureihe. Dargestellt ist die Energieabhängigkeit der Parameter. Die mit eingezeichneten Fitfunktionen beruhen auf den in Tabelle B.1 angegebenen Werten bei Verwendung der im Text angegebenen Fitfunktionen. Die Bedeutung der einzelnen Peakformparameter ist in Abbildung B.1 illustriert. Eine Darstellung der hierbei nicht mit aufgeführten Energieabhängigkeit der Halbwertsbreite findet sich in Abbildung 3.22.

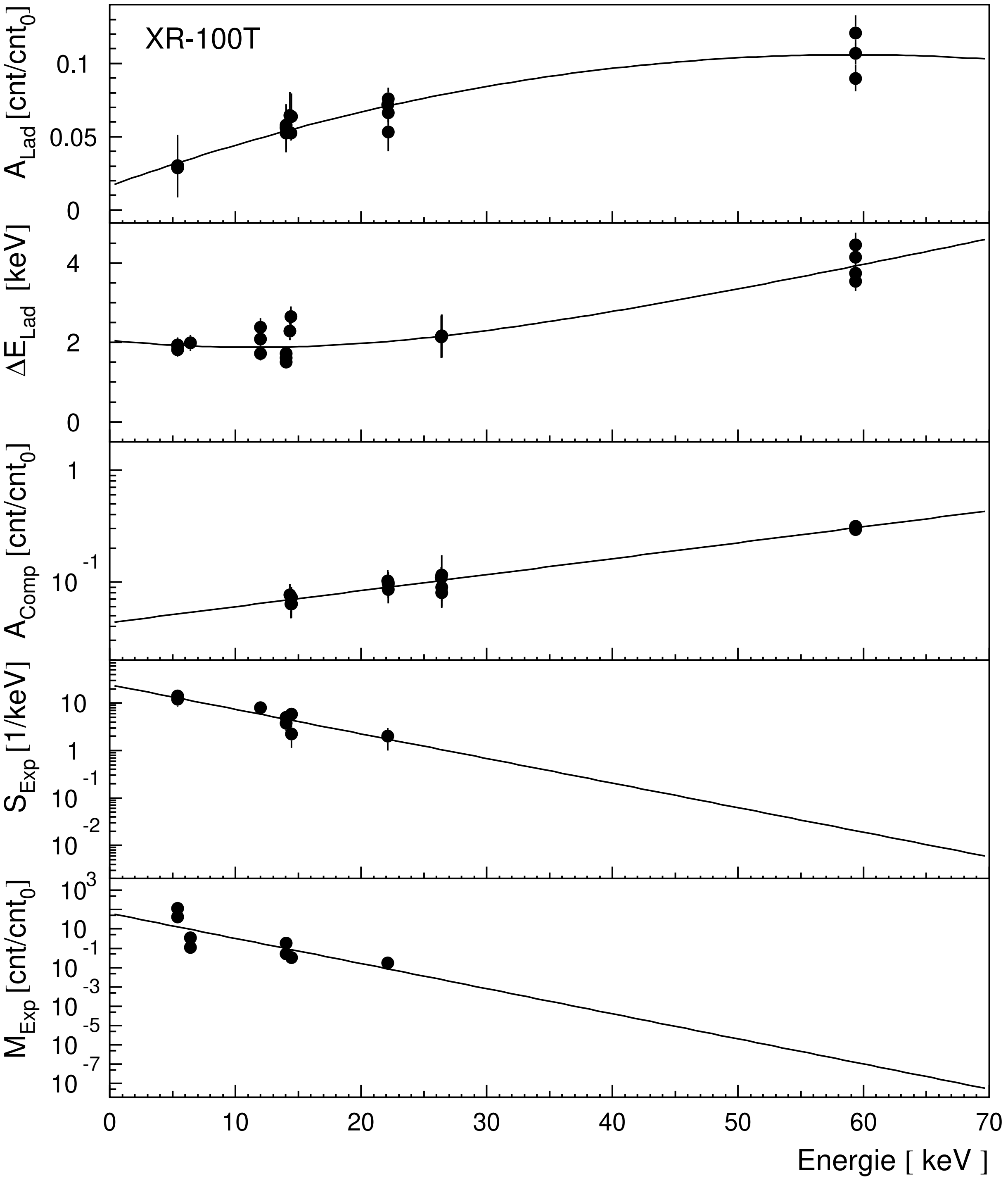


Abbildung B.5: Peakformparameter des elektronisch gekühlten Silizium Detektors des Modells XR100-T. Dargestellt ist die Energieabhängigkeit der Parameter. Die mit eingezeichneten Fitfunktionen beruhen auf den in Tabelle B.1 angegebenen Werten bei Verwendung der im Text angegebenen Fitfunktionen. Die Bedeutung der einzelnen Peakformparameter ist in Abbildung B.1 illustriert. Eine Darstellung der hierbei nicht mit aufgeführten Energieabhängigkeit der Halbwertsbreite findet sich in Abbildung 3.23.

Anhang C

Zuordnung der analysierten Blättern der Inkunabeln zu den Druckerschwärzetypen

In der folgenden Tabelle sind die Blätter aufgelistet, die im Rahmen der in Kapitel 4 dargestellten Frühdruckuntersuchungen analysiert wurden. Die Blätter sind hierbei jeweils den in Tabelle 4.6 angegebenen Schwärzetypen zugeordnet. Angegeben sind jeweils die Nummern der Blätter, die untersuchte Seite (r für recto, v für verso) und in Klammern die Anzahl der auf ihnen untersuchten bedruckten Stellen. Nicht zu Untergruppen zuzuordnende Werte und solche, bei denen ein Meß- bzw. Justagefehler zu vermuten ist, sind jeweils in der Gruppe F angegeben. Bei den *Constitutiones* von Clemens V. ist zusätzlich vermerkt, ob die analysierte Stelle im zentralen Textsatz ($\mathrm{r}^{\bullet}$) oder im marginalen Kommentartext (r°) lag.

Tabelle C.1: Zuordnung der Druckerschwärzen

Catholicon(Frank.)	1a	5r(1),	6r(1),	22r(1),	33r(1),	41r(1)
		61r(1),	62r(1),	64r(3),	125r(1),	135r(1)
		155r(1),	250r(2),	300r(3),	360r(3),	165r(1)
	1b	2r(1),	4r(1),	52r(1),	95r(1),	105r(1)
		175r(1),	184r(1),	185r(1),	186r(1),	187r(1)
		188r(1),	189r(4),	190r(5),	191r(3)	
	1c	12r(1),	66r(2),	68r(1),	75r(1),	85r(1)
		88r(3),	115r(1),	145r(1)		
	2	65r(5),	65v(3)			
	F	88r(1),	3r(1)			
Catholicon(Mainz)	1a	24r(1),	64r(3),	65r(3),	66r(2),	88r(2)
		189r(3)				
	1b	21r(1),	190r(3),	191r(2),	250r(2),	300r(2)
		360r(2)				
	F	keine				

Tabelle C.1: Zuordnung der Druckerschwärzen

Catholicon(Wolf.)	1a	1r(1),	2r(1),	3r(1),	4r(1),	6r(1)
		12r(1),	22r(1),	32r(1),	41r(1),	52r(1)
		61r(1),	63r(1),	64r(2),	65r(3),	66r(3)
	F	5r(1),	62r(1),	64r(1)		
Catholicon(Bonn)	1a	1r(2),	2r(1),	3r(1),	4r(2),	4v(3)
		5r(2),	5v(2),	6r(1),	7r(1),	8r(2)
		12r(1),	22r(1),	32r(2),	33r(1),	41r(1)
		61r(1),	62r(1),	63r(1),	64r(3),	65r(4)
		66r(1),	67r(1),	68r(1),	75r(1),	85r(1)
		88r(3),	105r(1),	115r(1),	125r(1),	135r(1)
		145r(1),	155r(1),	160r(1),	165r(2),	175r(1)
		184r(1),	185r(1),	186r(1),	187r(1),	188r(1)
		189r(3),	190r(3),	191r(2),	250r(2),	300r(3)
	F	7r(1),	95r(1)			
B-36	1	7r(2),	6r(2),	20r(2),	21r(2),	22r(2)
		101r(1),	102r(3),	106r(3),	107r(3),	108r(3)
		109r(1),	269r(1),	270r(2),	271r(2)	
	2	23r(2),	24r(2),	25r(2),	150r(2),	151r(2)
		260r(2),	261r(2),	262r(2),	263r(2),	264r(2)
		265r(2),	266r(2),	317r(2)		
	3	1r(3),	2r(2),	3r(2),	4r(2),	5r(2)
		267r(2),	268r(2)			
	4	152r(2),	153r(2),	154r(3),	155r(1),	156r(2)
		157r(2),	158r(2),	159r(2)		
	5	180r(2),	181r(2),	182r(2),	183r(2),	184r(2)
	F	155r(1),	267r(1),	269r(1)		
B-48	1	2r(1),	3r(2),	4r(1),	5r(1),	6r(1)
		7r(1),	8r(1),	9r(2),	10r(1),	21r(1)
		26r(1),	29r(1)			
	2	31r(1),	50r(1),	51r(2),	52r(2),	53r(1)
		54r(1),	55r(1),	56r(2),	57r(1),	58r(1)
		59r(1),	60r(1),	89r(1),	90r(1)	
	F			keine		
Dialogus rationis	1	2r(2),	2v(1),	4r(1),	9r(1),	11r(1)
	2	1v(1),	4v(1),	6r(1),	7r(1),	8r(1)
		10r(1)				
	F	1r(1)				
De articulis fidei	1	1r(1),	2r(2),	3r(2),	4r(2),	6v(1)
		7r(1),	8v(1),	9r(1),	10v(1)	
	F	6v(1)				

Tabelle C.1: Zuordnung der Druckerschwärzen

Vocabularius ex quo	1	2r(1),	12r(1),	22r(1),	27r(2),	40r(1)
		62r(1),	70r(1),	80r(1),	89r(2),	98r(1)
		111r(2),	122r(1),	122v(1)		
	1a	50r(2)				
	F	keine				
De morali lepra	1	1r(2),	26r(1),	67r(1),	77r(1)	
	2	5r(2),	10r(1),	15r(1),	36r(1),	46r(1)
		57r(1)				
	F	keine				
Constitutiones	1a	1r°(1),	5r•(1),	11r°(1),	11r•(1),	12r°(1)
		12r•(1),	49r°(1),	50r°(1),	50r•(1),	59r°(1)
		59r•(1),	60r°(1),	61r°(1),	62r°(1),	62r°(1)
	1b	10r•(1),	31r°(1),	49r•(1),	51r°(2),	60r•(1)
	F	5r°(1),	31r•(1)			
Pantheologia	1	1r(2),	4r(2),	5r(3),	7r(2),	10r(3)
		20r(2),	40r(2),	71r(2),	95r(1)	
	F	keine				
De responsione mundi	1	Satz.(3),	Holz(3)			
	F	keine				
Biblia pauperum	1	11r(5),	12r(2),	13r(1),	14r(1),	15r(1)
		16r(1),	17r(2),	17v(1),	18r(1),	19r(1)
		19v(1),	20r(1),	20v(1)		
	2	16v(1),	17v(1)			
	F	keine				

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Literaturverzeichnis

[Bam72] Bambynek, W., Crasemann, B., Fink, R.W., Freund, H., U., Mark, H., Swift, C.D., Price, R.E., Venugopala Rao, P., 1972, X-ray fluorescence yields, auger and Coster-Kronig transition propabilities, *Review of modern Physiks* **44,4**, 716–813.

[Bav88] Bavdaz, M., Knöchel, A., Ketelsen, P. ,Petersen, W., Gurker, N., Salehi, M.H., and Dietrich, T., 1988, Imaging multielement analysis with synchrotron radiation excited X-ray fluorescence radiation, *Nuclear Instruments Methods in Physical Research* **A266**, 308–312.

[Bei90] Beier, T., 1990, *Korrektur und Kontrollmechanismen bei der archäoemetrischen Neutronenaktivierungsanalyse*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.

[Blo67] Bloy, C. H., 1967, *A History of Printing Ink, Balls and Rollers* 1440–1850, London.

[Bog88] Boghardt, M., 1988, Die bibliographishe Erforschung der ersten 'Catholicon' Ausgabe(n), *Wolfenbütteler Notizen zur Buchgeschichte* **XIII**, 138-177.

[Bol83] Bolwin, K., 1983, *Aufbau eines Strahlplatztes zur Durchführung von Röntgenfluoreszenzanalysen*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.

[Cah81] Cahill, T.A.,Kusko, B.H.,Schwab, R.N., 1981, Inks and papers in historical documents through external beam PIXE techniques, *Nuclear Instruments Methods* **181**, 205-08.

[Cah84] Cahill, T. A., Kusko, B. H., Eldred, R. A., Schwab, R. N., 1984, Gutenberg's inks and papers: Non-destructive compositional analyses by proton milliprobe, *Archaeometry* **26**, 3–14.

[Cah86] Cahill, T. A., McColm, D. W., Kusko, B. H., 1986, Control of temperature in thin samples during ion beam analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research* **B14**, 38–44.

[Cam86] Campbell, J.L., Mcghee, P.L., 1986, State of the art efficency determination for Si(Li) X–ray detector in the 3-40kev energy range *Nuclear Instruments Methods in Physical Research* **A248**, 393–404.

[Cam93] Cambria, R., Del Carmine, P., Grange, M., Lucarelli, F., Mando, P. A., 1993, A methodological test of external beam PIXE analysis on inks of ancient manuscripts, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research* **B75**, 488–492.

[Car93] Del Carmine, P., Lucarelli, F., Mando, P. A., Pecchioli, A., 1993, The external PIXE setup for the analysis of manuscripts at the Florence University, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research* **B75**, 480–484.

[Car96] Del Carmine, P., Giuntini, L., Hooper, W., Lucarelli, F., Mando, P. A., 1996, Further results from PIXE analysis of inks in Galileos notes of motion, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research* **B113**, 354–358.

[Deb88] Debertin, K., Helmer, R.G., 1988, *Gamma- and X-ray spectrometry with semiconductor detectors*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

[Dit93] Dittmann, H., 1993, *Ein computergesteuertes Blendenpositioniersystem für Synchrotron XRF Analyse an ELSA*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.

[Faß97] Faßbender, F., 1997, *Röntgenfluoreszenzanalyse archäologischer Metallartefakte an der Synchrotronstrahlungsquelle ELSA*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen und Kernphysik, Bonn.

[Gel88] Geldner, F., 1988, Alte und neue Wege der Gutenberg-Forschung, *Gutenberg-Jahrbuch*, 15–21.

[Ger71] Gerardy, T., 1971, Gallizianimarke, Krone und Turm als Wasserzeichen in großformatigen Frühdrucken, *Gutenberg-Jahrbuch*, 11–23.

[Ger73] Gerardy, T., 1973, Wann wurde das Catholicon mit der Schlußschrift von 1460 (GW 3182) wirklich gedruckt?, *Gutenberg-Jahrbuch*, 105–125.

[Han73] Hansen, J.S., Mc George, J.C., Nix, D., Schmidt-Ott, W.D., Unus, I., Fink, R.W., 1973, Accurate efficency calibration and propreties of semiconductor detectors for low-energy photons, *Nuclear Instruments Methods* **106**, 365–379.

[Hei95] Heimermann, D., 1985, *Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.

[Hein96] Hein, A., 1996, *Röntgenfluorezenzanalyse bei Totalreflexion der anregenden Synchrotronstrahlung an ELSA*, Dissertation, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.

[Hel89] Hellinga, L., 1989, Analytical Bibliography and the study of early printed books with a case study of the Mainz Catholicon, *Gutenberg-Jahrbuch*, 47–96.

[Hel93] Hellinga, L., 1993, Das Mainzer 'Catholicon' und Gutenbergs Nachlaß: Neudatierung und Auswirkungen, *Archiv für Geschichte des Buchwesens* **40**, 395-416.

[Hen92] Hennrich, F., 1992, *Aufbau und Test eines externen Strahlpatzes am Bonner Zyklotron zur archäometrischen Materialanalyse durch teilcheninduzierte Röntgenfluoreszenz*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen und Kernphysik, Bonn.

[Jac65] Jackson, C.D., 1965, *Classical Electrodynamics* (4. Printing), LCCN 62-8774, John Willey & Sons.

[Kra78] Krause, M., O., Nestor Jr., C.W., Sparks Jr., S.C., Ricci, E., 1978, *X-ray fluorescene cross sections for K and L X-rays of the elements*, Contract No. W-7405-eng-26, Oak Ridge National Laboratory, Tenesse.

[Kra80] Krause, M.O., 1980, Average L-shell fluorescece, auger and electron yields, *Physical Review* **A 22,5**, 1958–1961.

[Kun78] Kunz, C., 1973, Introduction - properties of synchrotron radiation, *Synchrotron Radiation - Techniques and Application*, ed. Kunz, Springer-Verlag, Berlin.

[Kus87] Kusko, B. H. and Schwab, R. N., 1987, Historical Analyses by PIXE, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research* **B22**, 401–406.

[Loh86] Lohrmann, E., 1986, *Hochenergiephysik* (3. Auflage), B.G. Teubner, Stuttgart.

[Man94] Mando, P. A., 1994, Advantages and limitations of external beams in applications to arts & archaeology, geology and environmental problems, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research* **B85**, 815–823.

[May85] Mayer-Kuckuk, T., 1985, *Atomphysik* (3. Auflage), B.G. Teubner Stuttgart

[Mom96] Mommsen, H., Beier, Th., Dittmann, H., Heimermann, D., Hein, A., Rosenberg, A., Boghardt, M., Hanebutt-Benz, E.-M., Halbey, H., 1996, X-ray fluorescence analysis with synchrotron radiation on the inks and papers of incunabula, *Archeometry* **38**, 347–357.

[Nee82] Needham, P., 1982, Johann Gutenberg and the Catholicon press, *The Papers of the Bibliographical Society of America* **76**, 395–456.

[Pan91] Pantenburg, F.J., 1991, *Über die Anwendung der Methode der fundamentalen Parameter auf Röntgenfluoreszenzanalysen mit Synchrotrostrahlung an ELSA* ,Dissertation, Institut für Strahlen und Kernphysik, Bonn.

[Per94] Pernicka, E., Eggert, G., 1994, Die Zusammensetzung der Bronzeobjekte von Mahdia, *Das Wrack, Der antike Schiffsfund von Mahdia* (Band 2), Rheinland-Verlag GmbH Köln, 1994, 1041–1062.

[Ree72] Reed, S.J.B., Ware, N.G., 1972, *Journal of Physics* **E5**, 582.

[Ros94] Rosenberg, A., 1994, *Normierungsprobleme bei der archäometrischen Röntgenfluorezenzanalyse mit Synchrotronstrahlung (SYXRF)*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen und Kernphysik, Bonn.

[Sar95] Sarraszin, G., 1995, *Die Nachweisgrenzen der Röntgenfluorezenzanalyse an der Synchrotronstrahlungsquelle ELSA*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen und Kernphysik, Bonn.

[Schm58] Schmid, H.H., 1958, Augsburger Einzelformschnitt und Buchillustration im 15. Jahrhundert, *Archiv für Geschichte des Buchwesens* **1**, 274–322.

[Schw83] Schwab, R. N., 1983, Cyclotron analysis of the ink in the 42-line Bible, *The Papers of the Bibliographical Society of America* **77**, 285–315.

[Schw86] Schwab, R.N., Cahill, T.A., Kusko, B.H., Eldred, R.A., Wick D.L., 1986, Ink Patterns in the Gutenberg New Testament: The Proton Milliprobe Analysis of the Lilly Library Copy, *The Papers of the Bibliographical Society of America* **80**, 305-331.

[Schw87] Schwab, R.N., Cahill, T.A., Kusco, B.H., Eldred, R.A., Wick, D.L., 1987/88, The proton milliprobe ink analysis of the Havard B42, Volume 2, *The Papers of the Bibliographical Society of America* **81**, 403-432.

[Schw88] Schwab, R.N., 1987/88, The history of the book and the proton milliprobe: An application of the PIXE technique of analysis, *Libary Trends* **36**, 53-84.

[Sco73] Scofield, J.H., 1973, *Theoretical photoionisation cross sections from 1 to 1500 keV*, Report UCRL-51326, Lawrence Livermore Laboratory, University of California/Livermore.

[Sco74] Scofield, J., H., 1974, Hartree-Fock values of L x-ray emission rates, *Physical Review* **A 10,5**, 1507–1510.

[Sie98] Sieredzki, T., 1998, *Untersuchung äthiopischer Metallkreuze durch Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.

[Spa76] Sparks Jr., C.J., 1976, Quantitative X-ray fluorescent analysis using fundamental parameters, *Advances in x-ray analysis* **Vol.19**, 19–52.

[Spe90] SPEKFORM, 1990, Programm zur Berechnung von Synchrotronstrahlungsintensitäten, Programmbibliothek Institut für Strahlen- und Kernphysik, Bonn.

[Sto70] Storm, E., Israel H.I., 1970, Photon cross sections from 1 keV to 100 MeV for elements Z=1 to Z=100, *Nuclear Data Tables* **A7**, 565–681, Los Alamos Scientific Laboratory, University of California.

[Str97] STREU2, 1997, Programm zur Berechnung nachweisbarer Streustrahlungsintensitäten (überarbeitete und erweiterte Version), Programmbibliothek Institut für Strahlen- und Kernphysik, Bonn.

[Sxn90] SXNAX, 1990, Programm zur Berechnung nachweisbarer Fluoreszenzintensitäten, Programmbibliothek Institut für Strahlen- und Kernphysik, Bonn.

[Syx98] Syxrf-sx, Becker, U., Heimermann, D., Rosenberg, A., 1998, Steuerprogramm für SYXRF-Analysen, Programmbibliothek Institut für Strahlen- und Kernphysik, Bonn.

[Tra98] Trakor, Becker, U., Rosenberg, A., Sieredzki, T., 1998, Programm zur Datenaufnahme, Programmbibliothek Institut für Strahlen- und Kernphysik, Bonn.

[Wes83] Westerveld, W.D., Mc Pherson, A., Risley, J.S., 1983, Synchrotron radiation intensity for 50-MeV to 50-GeV electrons, *Atomic Data and Nuclear Datat Tables*, **28** (1), 21–105.

[Zah88] Zahn, P., 1988, Gutenbergdrucke im Teilchenbeschleuniger: Papier- und Druckfarben-Analyse in Kalifornien, *Bibliothek: Forschung und Praxis* , 71-87.

[Zed05] Zedler, G., 1905, *Das Mainzer Catholicon*, (Veröffentlichung der Gutenberg-Gesellschaft IV), Mainz.

[Zie80] Ziesche, E., Schnitger, D., 1980, Elektronenradiographische Untersuchungen der Wasserzeichen des Mainzer Catholicon von 1460, *Archiv für Geschichte des Buchwesens* **XXI**, 1303–1360.

[Zul68] Zulliger, H.R., Middleman, L.H., Aitken, D.W., 1968 Linearity and resolution of semiconductor radiation detectors, *IEEE Transaction on Nuclear Science* **NS-16 No.1** February 1969, 47–61.

Danksagung

An erster Stelle geht mein ganz besonderer Dank an Herrn Prof. Dr. H. Mommsen, zunächst einmal dafür, daß er es mir ermöglichte, in der Archäometrie Arbeitsgruppe des ISKP tätig zu sein und im Rahmen dessen die hiermit vorliegende Arbeit anzufertigen. Darüber hinaus möchte ich mich jedoch ganz besonders für die intensive Betreuung, die hilfreiche Unterstützung und die zahlreichen fruchtbaren Gespräche bedanken. Sie waren mir eine große Hilfe, nicht nur bei der Klärung von physikalischen und technischen Problemen, sondern auch bei der Interpretation der Meßergebnissen und halfen mir oftmals, einen Einblick in die dahinterliegenden archäologischen Grundlagen und Fragestellungen zu gewinnen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Prof. J. Hormes und Prof. D. Hussmann vom Physikalische Institut der Universität Bonn. Sie haben uns als Gastgruppe den Aufbau und den regelmäßigen Betrieb der vorgestellten Anlage zur SYXRF-Analyse ermöglicht. Die für die vorliegende Arbeit notwendigen Messungen und Untersuchungen wären andernfalls nicht denkbar gewesen.

In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Bonner Synchrotronstrahlungsgruppe für die kooperative Zusammenarbeit bedanken. Ein besonderen Dank geht hierbei an Dr. H. Zumaqué; nicht nur für dessen tatkräftige und materielle Unterstützung bei technischen Problemen aller Art, sondern auch dafür, daß es ihm oftmals gelang, die allgemeine Motivation bei den über Nacht andauernden Messungen deutlich zu erhöhen.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei allen ehemaligen und jetzigen Mitgliedern der Archäometrie Arbeitsgruppe, die mich die letzten Jahre meines Studiums begleitet und in Gespräch und Tat hilfreich unterstützt haben. Es sind dies:

Dr. T. Beier, dem ich nicht nur eine Einführung in zahlreiche Standardprogramme verdanke, sondern der mir auch bei den Messungen zu meiner Diplomarbeit hilfreich beigestanden hat; Dr. D. Heimermann, der mich mit der SYXRF vertraut gemacht hat und auf dessen Wirken zahlreiche der neueren Systemkomponenten des Aufbaues zurückgehen; Dr. A. Hein, auf dessen Bemühen u.A. die lauffähige Version des derzeit bei der SYXRF verwendeten Spektren Auswerteprogrammes beruht und mit dem zusammen ich meine ersten eigenständig durchgeführten SYXRF-Analysen unternommen habe; H. Dittman, mit dem mich ein zähes Ringen zum einen bei der Analyse und Datenauswertung, zum anderen beim Erstellen eines seriellen Komunikationsprogrammes verbindet; A. Brüning, der neben seinen Einsatz bei der Durchführung und Auswertung von SYXRF Messungen die Gruppe darüber hinaus durch das Auffinden einer speziellen X11-Anwendungen erfreut hat; G. Sarrazin, der nicht nur bei zahlreichen Messungen tatkräftig Unterstützung leistete, sondern auch die mittäglichen Essenspausen u.A. durch Ge-

spräche über fernöstliche Kulturen angenehm und lehrreich zu gestalten wußte; U. Becker, der einen schier unermüdlicher Einsatz auf allen Gebieten der SYXRF zeigte und dessen Schaffen so einen Niederschlag in zahlreichen Systemkomponenten fand; M. Lehnen, der, obgleich sich seine Tätigkeitsbereich auf die NAA erstreckte, dennoch Zeit fand, uns bei SYXRF-Messungen tatkräftig zu unterstützen; P. Kretz, dessen Einsatz bei der Linux-Installation und Anpassung auf den gruppeninternen Rechnern eine große Hilfe darstellte; F. Faßbender, den es mit der Analyse der Lanx von Bizerta gelang, eine SYXRF-Messung einer breiteren Öffentlichkeit zugänglich zu machen; T. Sieredzki, der nicht nur großen Einsatz bei Messung und Datenanalyse zeigte, sondern auch einen erheblichen Anteil an der Umgestaltung des Datenaufnahmesystems hatte; G. Zender, den im letzten Jahr die Betreuung der NAA oblag und mit dem ich so manches Geheimnis von PAW und TEX teilen durfte; K. Weidenbrück, der als Diplomand die SYXRF weiterführt und dem ich hierfür an dieser Stelle alles Gute wünsche.

Darüber hinaus möchte ich einen speziellen Dank an Dr. F. J. Pantenburg aussprechen. Auf seine Bemühungen gehen die ersten in Bonn durchgeführten SYXRF-Analysen zurück. Die hierbei gelegten Grundlagen stellen trotz einiger apparativer Erweiterungen noch immer das Kernstück der Analyse dar.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern des ISKP, seien sie nun in der Verwaltung, der Feinmechanischen Werkstatt oder dem Elektronik Labor tätig. Sie alle haben durch ihre zumeist prompte und unbürokratische Mitarbeit zu dem Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Ein Dank an dieser Stelle auch an die gesamte Zyklotron Mannschaft für die gute Zusammenarbeit, die ich im Rahmen meiner Beschäftigung als Hilfsoperateur erfahren habe.

Eine Arbeit auf den Gebiet der Archäometrie ist natürlich nur dann möglich wenn sie auch von archäologischer Seite aus angenommen und entsprechend unterstützt wird. An dieser Stelle möchte ich mich daher bei all denen bedanken, die ihr Vertrauen in die SYXRF gesetzt und uns die entsprechenden kulturhistorischen Objekte für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt haben.

Für die im Rahmen der Catholicon Untersuchung bereitgestellten Inkunabeln gilt es hierbei folgenden Personen und Institutionen meinen Dank auszusprechen:

Herrn Direktor Dr. Rau, Frau Dr. Pinkwart und Frau Dr. Scharf-Siegers von der Universitäts- und Landesbibliothek Bonn; Herrn Direktor Dr. Haase und Herrn Dr. Staub von der Hessischen Landes- und Hochschulbibliothek Darmstadt; Herrn Direktor Dugall und Herrn Dr. Powitz von der Stadt- und Universitätsbibliothek Frankfurt a.M.; Herrn Direktor Dr. Limburg und Herrn Dr. Schmitz von der Universitäts- und Stadtbibliothek Köln; Frau Direktor Dr. Hanebutt-Benz vom Gutenberg-Museum Mainz sowie Herrn Direktor Dr. Schmidt-Glintzer und Frau Dr. Solf von der Herzog August Bibliothek Wolfenbüttel.

Mein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang Dr. M. Boghardt von der Herzog August Bibliothek, Wolfenbüttel. So ist nicht nur die Durchführung der Analyse selbst, sondern auch die Auswahl und Bereitstellung der untersuchten Druckwerke zu großen Teilen seiner Initiative zuzuschreiben. Darüber hinaus gelang es ihm, mir die für diese Untersuchung wesentlichen historischen Hintergründe und Fragestellungen verständlich zu vermitteln.

Neben den in dieser Arbeit vorgestellten Analysen an den Frühdrucken fand die SYXRF darüber hinaus noch in zahlreichen anderen archäometrischen Elementanalysen ihren Einsatz. Auch allen hieran beteiligten, von denen einige im folgenden besonders genannt sein sollen, möchte ich meinen Dank aussprechen.

Herrn I. Bentchev bin ich für die Vielzahl unterschiedlichster, kunsthistorischer Objekte dankbar, die er der SYXRF für Analysen zur Verfügung gestellt hat. Die Untersuchung zahlreicher Ikonen stellt hiervon nur eine Teilbereich der Analysen dar, die sich aus dieser langjährigen und fruchtbaren Zusammenarbeit ergaben.

Bei Herrn Dr. C. Eggert vom Rheinischen Landesmuseum Bonn für die langjährige Zusammenarbeit bedanken, auf die unter anderem die Untersuchung der Lanx von Bizerta zurückgeht.

Frau R. Lierke möchte ich dafür danken, daß sie uns die Möglichkeit gegeben hat, ihre Hypothese über die zur Herstellung römischer Kameo Gläser verwandte Verfahren mit unserer Analyse zu überprüfen. Für die zur Verfügungstellung der hierbei untersuchten Objekte möchte ich mich bei Frau Naumann-Steckner vom Römisch-Germanischen Museum Köln bedanken; dies auch und vor allem da aufgrund eines Mißgeschickes beim Transport der Objekte die SYXRF ihrem Ruf als zerstörungsfreie Methode nicht ganz gerecht werden konnte.

Abschließend möchte ich noch allen Verwandten und Bekannten danken, die mich in meinem Studium unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt hierbei vor allem meinen Eltern, deren Geduld gerade in der schier nicht enden wollenden Schlußphase meiner Arbeit einer harten Belastungsprobe unterzogen wurde.

Diese Arbeit wurde gefördert durch Mittel des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 03 MN9 BON.