

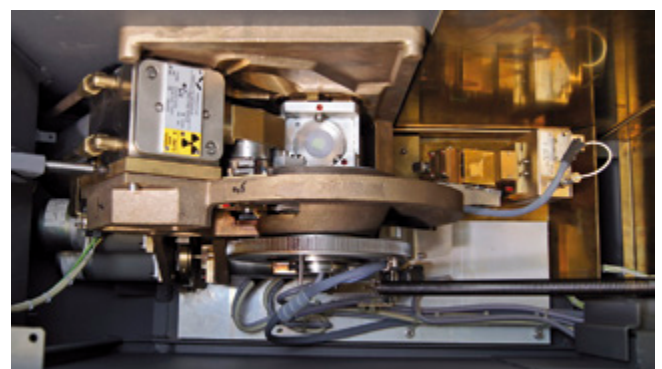
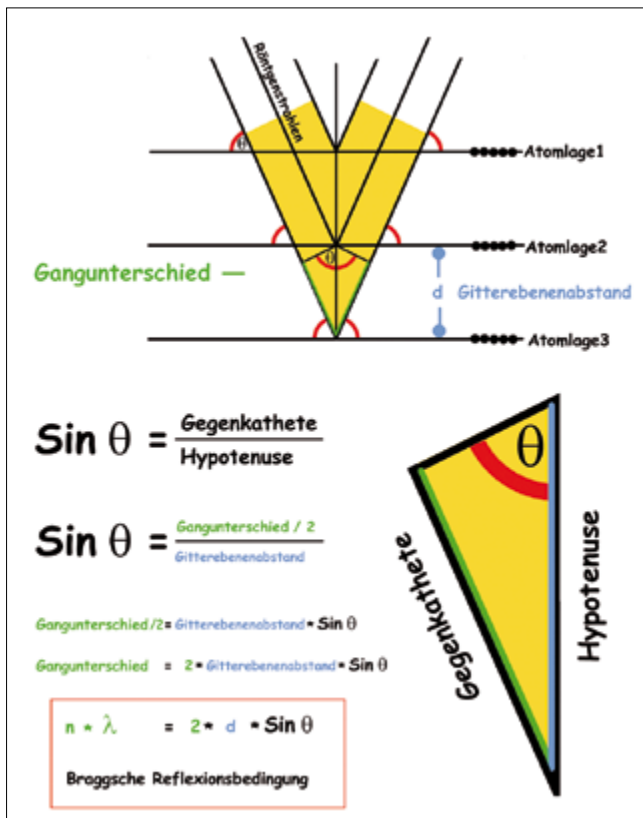
Messprinzip und einfachstmögliche mathematische Betrachtung

Röntgenstrahlen R (Abb. 1) treffen auf die unterschiedlichen Atomlagen im Kristallgitter, z. B. auch auf die in der Abbildung dunkelgrau markierten Kristallebenen der Ebenenorientierung 2. Ein Teil der Strahlung R passiert einfach den Kristall, bleibt unbeeindruckt von dort vorhandenen submikroskopischen Landschaften. Bei der restlichen Strahlung kommt es jedoch unter anderem zu Ablenkungen, wobei die Röntgenstrahlung an Kristallebenen ähnlich wie eine Billardkugel reflektiert wird: Gemäß dem Reflexionsgesetz sind hierbei Eintrittswinkel und Austrittswinkel der reflektierten Strahlen identisch. Die mathematische Ableitung von William Lawrence Bragg (Abb. 2) entwickelt dieses einfache, partikelorientierte Modell in eine wellenoptische Betrachtung: Nach dem Passieren des Kristalls begegnen sich die reflektierten Wellen (Sinuswellen) mit einem sogenannten Gangunterschied (d. h. einer Phasenverschiebung, Wegdifferenz, deshalb auch Zeitverschiebung), der – ähnlich wie bei sich überlagernden Wasserwellen – zu lokalen Strahlungsmaxima (konstruktive Wellenüberlagerung) und Strahlungs-

minima (destruktive Überlagerung), d. h. unterschiedlichen Signalintensitäten in der Detektorebene, führt. Die bereits den antiken griechischen Mathematikern bekannte mathematische Sinusdefinition (Sinus eines Winkels = Gegenkathete/Hypotenuse) liefert nun ohne Weiteres die Erkenntnis, dass auch der Sinus eines Röntgenstrahl-Eintrittswinkels Θ (Theta) in direktem Zusammenhang mit dem genannten Gangunterschied und dem Kristall-Gitterebenenabstand steht. Deshalb können die Kristallgitterebenenabstände (d. h. submikroskopische stoffspezifische Eigenschaften, sozusagen Materialfingerabdrücke) aus dem am Detektor vorgefundenen Röntgenstrahlsignalmuster errechnet werden. Jedes Signal steht für eine bestimmte Gitterebenenorientierung im Kristall, alle Gitterebenen zusammen charakterisieren den Kristallaufbau, der wegen der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung („Stöchiometrie“) und der unterschiedlichen Atomradien hochgradig substanzspezifisch ist.

Das Gerät

Das Philips PW1800 Röntgen-Pulverdiffraktometer des Zentrallabors ist, in erster Linie wegen der aufwendigen



2. Veranschaulichung der mathematischen Grundlagen zur Ableitung der sog. Bragg'schen Reflexionsbedingung, vor 100 Jahren mit Erstaunen, ja Neid registriert – weil geradezu unverschämte simpel (Physik-Nobelpreis 1915). Die Röntgenstrahlen müssen unterschiedlich lange Wege durch den Kristall zurücklegen, vereinigen sich deshalb hinter dem Kristall mit entsprechenden Verzögerungen (Gangunterschiede), die sich wie Wasserwellen konstruktiv zu Signalen („Reflexen“) verstärken oder aber gegenseitig auslöschen können. Die Ablenkungswinkel der Röntgenstrahlen erlauben unmittelbare Rückschlüsse auf die substanzspezifischen Gitterebenenabstände im Kristallgitter. Abkürzungen: λ = Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung; n = Wellenzugverschiebung (ganzzahlig, 1 ... ∞) (Grafik: BLfD, Zentrallabor)

3, 4. Das Diffraktometer des Zentrallabors. Oben: An der Frontseite (Ausschnitt) modernerer Analysengeräte befinden sich wegen der zunehmenden Computerisierung statt vieler eng gedrängter Einstellelemente nun entsprechend große Freiflächen, auf denen sogar eine Schemazeichnung des Geräteaufbaus untergebracht werden kann. Unten: Innenansicht von oben mit Röntgenröhre (links mit dem gelben Warnsignal), Probenträger (in der Mitte) und Detektor (kleiner Blechbehälter rechts). Der Detektor wird mit Winkel 2Theta halbkreisförmig über die Probe hinweggeführt, die sich synchron im Winkel Theta mitdreht und zeichnet auf seiner Bahn die Röntgenreflexe auf. (Fotos: BLfD, Zentrallabor)

Hochspannungsversorgung und Wasserkühlung, ein vergleichsweise großes und schweres Gerät. Sensible Naturen können seinen Transportweg in den zweiten Stock des Landesamtes noch heute im Treppenhaus anhand kleiner Ausbrüche an den Stufen nachvollziehen. Laborbesucherinnen und -besucher sehen erst mal nur einen großen, grauen Kasten (Abb. 3). Aus Sicherheitsgründen befinden sich Hochspannungsversorgung, Röntgenquelle und Mechanik gut abgeschirmt im Inneren (Abb. 4). Die vielen Einstellknöpfe an der Frontplatte des Vorgängermodells wurden mittlerweile in den Steuerungscomputer ausgelagert. Nur der Vollständigkeit halber seien hier weitere technische Eigenschaften erwähnt: die Röntgenquelle, eine „Kupferrohre“ und der Detektor, ein Szintillationsdetektor.

Probenanforderungen und Probenaufbereitung

Eine ideale Materialprobe für die XRD des Zentrallabors besteht aus einem nicht klebenden, pulverförmigen, möglichst kristallinen Feststoff, etwa mit dem Volumen eines

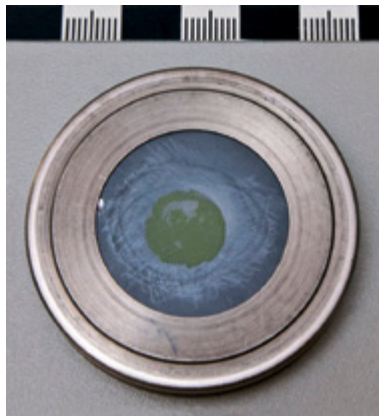
so verteilt, dass das Probenvolumen auf dem Träger eine extrem flache Kreisscheibe mit etwa 10 mm Durchmesser bildet (Abb. 5). Der Röntgenstrahl ist durchaus in der Lage, auch bei kleineren Substanzmengen noch aussagekräftige Spektren zu erzeugen. Trotzdem sei hier noch einmal folgende Binsenweisheit erwähnt: „Wo wenig drin ist, kommt auch wenig raus“. Dies gilt insbesondere für Proben, bei denen die interessierende Komponente wiederum nur in geringem Anteil enthalten ist!

Spektrenauswertung

Die gemessenen Röntgenspektren werden zunächst vollautomatisch mit Hilfe des Steuercomputers ausgewertet. An Stelle der früher erforderlichen, sehr mühsamen Spektrensuche in telefonbuchartigen Kompendien erledigt heute ein Computer in Sekundenschnelle den Vergleich mit Zehntausenden von Spektren in der geräteeigenen Datenbank. Als Ergebnis dieses ersten Auswerteschrittes ergibt sich eine Rangliste bestmöglich passender Substanzen (Abb. 6, 7). Im zweiten Auswertungsschritt überprüft der Operator, im Falle des Zentrallabors unser langjähriger Mitarbeiter Vojislav Tucic, die Computerrangliste auf Plausibilität und Vollständigkeit. Chemisch unpassende Vorschläge des Computers müssen hierbei eliminiert und nicht zugeordnete Einzelsignale von Hand ausgewertet werden.

Anwendungsbeispiel: Identifizierung von Grünpigmenten

Abb. 6 zeigt das XRD Spektrum einer als Ultramariningrün zu interpretierenden Materialprobe. Ultramariningrün wurde seit Mitte des 19. Jahrhunderts, insbesondere auch in der Fassadenmalerei, eingesetzt. Abb. 7 illustriert das XRD-Spektrum einer wetterfesten „Permanentgrün“-Probe auf Chromoxidbasis mit charakteristischen Hilfsstoffen und Aufhellern.

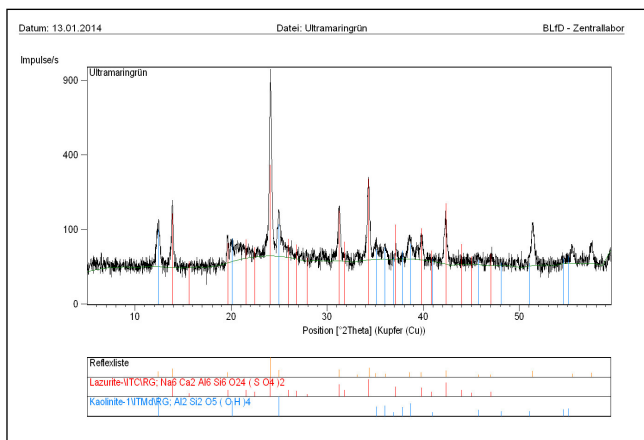


5. Eine für die Analyse vorbereitete, olivgrüne Materialprobe auf grauem Siliciumträgermaterial in Metallfassung (Foto: BLfD, Zentrallabor)

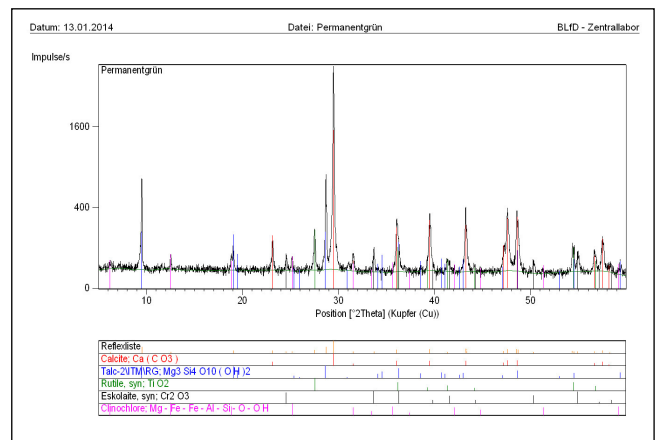
Kunststoffstecknadelkopfes, dies entspricht einer Masse von ca. 3 mg. Diese Probe wird im Mörser von Hand zerkleinert – Praxistipp: bis sie nicht mehr knirscht – und anschließend mit Hilfe eines flüchtigen Lösemittels, z. B. Aceton, auf einem Siliciumträger („Zero background“-Einkristall)

Einsatzgebiet und Einordnung im System

Die Pulverdiffraktometrie (XRD) gilt seit langem als eines der klassischen analytischen Arbeitspferde, auch in kleineren Dienstleistungslabors. In den Augen eines strengen Mineralogieprofessors mag sie lediglich der kleine, weniger



6. Ausgewertetes XRD-Spektrum, auf der Basis der vom Computer vorgeschlagenen Substanzen, jedoch manuell überarbeitet. Grünes Natrium-Aluminium-Silicat, als Ultramariningrün zu interpretieren



7. Ausgewertetes XRD-Spektrum eines „Permanentgrün“-Pigmentes auf Chromoxidbasis, mit typischen Hilfsstoffen und Aufhellern (Aufnahmen BLfD, V. Tucic, Zentrallabor)

intellektuelle Bruder, pardon: die kleine Schwester, von anderen, aufwendigeren kristallografischen Methoden sein, wie sie beispielweise zur Strukturaufklärung der DNS oder von Proteinmolekülen herangezogen werden. Diesen lediglich theoretischen Nachteil gleicht die XRD durch glänzende Vorzüge aus: Statt der sonst üblichen Analyse auf einzelne chemische Elemente, wie z. B. Kalium und Calcium, ist es in der XRD möglich, auch chemische Verbindungen nachzuweisen. Die XRD kann beispielsweise in einer festen Probe das Massenverhältnis von Kaliumnitrat (KNO_3) und Calciumchlorid (CaCl_2) offenbaren, während elementchemische Methoden lediglich die gleichzeitige Existenz der Elemente Kalium, Stickstoff (schwieriger), Sauerstoff (schwieriger), Calcium und Chlor erfassen – ohne die Art ihrer chemischen Verbindung zu klären. Im Vergleich zu manch anderen, heute ebenfalls üblichen archäometrischen Analysenmethoden benötigt die XRD *relativ* große Probenmengen, ist insofern alles andere als zerstörungsfrei. Eine Materialprobenmenge von 2–3 mg ist jedoch bei vielen denkmalpflegerischen Objekten ohne Weiteres möglich. Während nicht kristalline, weitgehend amorphe Materialien wie Glas und viele organisch-chemische Substanzen kaum brauchbare Spektren liefern, werden sehr viele mineralische Bindemittel, Mineralien, Mauersalze, klassische Pigmente und Korrosionsprodukte in Form ihrer chemischen

Verbindungen detektiert. Da die meisten dieser Substanzen in der XRD viele scharfe Reflexe liefern, ist die Sicherheit der Substanzerkennung groß und die Fehleranfälligkeit der Analyse dementsprechend gering. Da die Signalstärke durch den (variablen) Kristallinitätsgrad des Probenmaterials beeinflusst wird, ist eine streng quantitative Auswertung in der Regel nicht möglich. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass die jeweiligen Massenanteile gut abgeschätzt werden können – etwa nach dem Muster: „Calcit 70 %, Dolomit 25 %, Quarz 5 %“ – und selbstverständlich auch direkte Vergleiche von Proben möglich sind, was in der Mehrzahl der denkmalpflegerischen Anwendungen völlig ausreicht. Die XRD ist in der Anschaffung relativ teuer, das Gerät wegen der elektrischen Hochspannung und Röntgenstrahltechnik schwer. Es benötigt Kühlwasser und einen Starkstromanschluss. Ist es allerdings erst einmal in Betrieb, spielt es seine Vorzüge aus: geringe Pannenanfälligkeit, dementsprechend geringe Wartungskosten, Schnelligkeit in der Messung (der automatische Probenwechsel arbeitet Serien von Proben automatisch ab) und, was heute noch viel schwerer wiegt, vergleichsweise geringer Zeitaufwand zur Interpretation. Das Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege ist deshalb ohne XRD nicht denkbar.

Martin Mach