

■ IM AMT – Tel. 089/2114-0

Methoden des Zentrallabors im Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege

Teil 1: Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction, XRD, hier in der Variante Pulverdiffraktometrie)

„Und ich dachte immer, das Zentrallabor sei ein Fotolabor.“

In unserem von elektronischen Medien dominierten Kulturzeitraum stehen die althergebrachten Druckerzeugnisse unter Rechtfertigungszwang. Könnte man die Methoden des Zentrallabors deshalb nicht einfach als leichtverdauliche Web Snippets anbieten oder lediglich auf bestimmte, heutzutage wirklich erstaunlich ausgereifte Wikipedia-Einträge allgemeinerer Natur verweisen?

Die hier begonnene Serie mit Methodendarstellungen des Zentrallabors bezweckt eine gleichermaßen kompakte, informative, anschauliche, leicht verständliche, im Idealfall sogar unterhaltsame Darstellung der eingesetzten Techniken, nicht zuletzt auch anhand von konkreten Beispielen. Man wird sie im Internet in dieser Form deshalb (noch) nicht finden. Und: Sollte sich hier ab und zu eine mathematische Argumentation oder eine chemische Formel in die Texte verirren, darf natürlich gerne mitgedacht, mitgerechnet und nachgefragt werden – die Teilnahme ist freiwillig und kann ohne den geringsten Prüfungsdruck erfolgen.

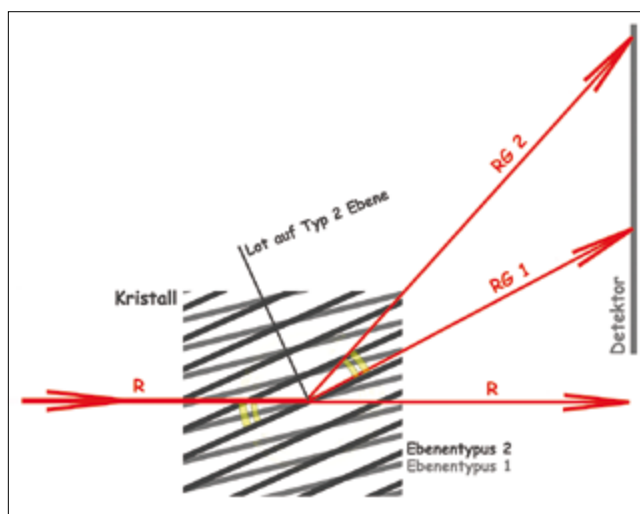
Allgemeiner naturwissenschaftlicher und historischer Hintergrund

Lord Kelvin prophezeite Ende des 19. Jahrhunderts, dass sich die neu entdeckten Strahlen des Herrn Röntgen als Schwindel erweisen würden. Heutzutage lebt jedermann mit dem selbstverständlichen Alltagswissen, dass die in vieler Hinsicht lichtähnlichen Röntgenstrahlen – d. h. elektromagnetische Strahlen extrem kurzer Wellenlänge – auch massive Materialien wie Beton und Stahl durchdringen können. Und im Widerspruch zu den gängigen Plakatdarstellungen mit dem Regenbogen-Lichtspektrum ist übrigens mittlerweile auch bekannt, dass unsere Augen starke Röntgenstrahlung, obwohl weit jenseits des Lichtspektrums, durchaus wahrnehmen können (die heutigen Röntgen-Vollschutzgeräte verhindern allerdings dieses extrem gesundheitsschädliche Selbstexperiment!).

Wie jede elektromagnetische Strahlung zeigt auch die Röntgenstrahlung scheinbar widersprüchliche, jedoch gleichzeitig vorhandene Eigenschaften, nämlich Partikel- und Wellencharakter. In – auf den ersten Blick paradox erscheinender – Konsequenz werden deshalb einschlägige physikalisch-chemische Fragestellungen auf zwei verschiedenen Schienen, als Partikel- und Wellenmodell diskutiert und gerechnet. Die Naturwissenschaftler haben sich damit abgefunden. Auf das Alltagsleben übertragen, ist es allerdings etwa so, als würde ein Taxifahrer dem Kunden gleichzeitig zwei unterschiedliche Kostenrechnungen prä-

sentieren: eine auf Kilometerbasis und eine zweite auf der Grundlage des Benzinverbrauchs – beide Betrachtungsweisen sind ja berechtigt und bilden fraglos einen Teil der Realität ab.

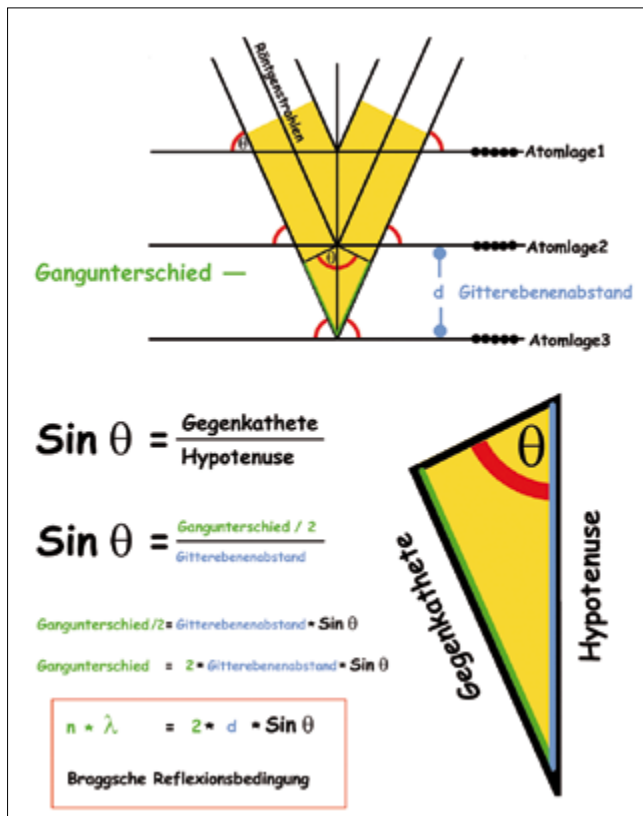
Max von Laue hatte 1912 entdeckt, dass Röntgenstrahlen, wenn sie Kristalle durchdringen, auf einem fotografischen Film im Hintergrund komplizierte Punktmuster bilden, ähnlich wie ein am Fenster aufgehängter, sonnenbestrahlter Leuchterkristall. Mit Hilfe aufwändiger, dreidimensional begründeter Rechenmodelle gelang es ihm, den Zusammenhang zwischen den Punktmustern und der jeweiligen Kristallstruktur aufzuklären. Für diese Leistung erhielt er 1914 den Nobelpreis. Fast gleichzeitig publizierte William Lawrence Bragg einen radikal vereinfachten rechnerischen Ansatz. Dieser ist bereits mit gymnasialem Mathematik-Mittelstufenwissen gut nachvollziehbar (vgl. Abb. 2 und folgenden Abschnitt) und wurde deshalb im damaligen Kollegenkreis zunächst mit Erstaunen, ja Empörung aufgenommen.



1. Prinzip der XRD. Ein Teil (RG 2) des in den Kristall einfallenden Röntgenstrahls R wird an einer Ebene des Typus 2 wie eine Billardkugel reflektiert, wobei der Einfallswinkel ("Theta") des Röntgenstrahls in Bezug zur Kristallebene dem Austrittswinkel entspricht. Am Detektor ergeben sich bei dieser Geometrie jeweils doppelt so große Ablenkungswinkel (2 Theta). Das Ausmaß der jeweiligen Ablenkung hängt von der Orientierung der betroffenen Kristallebenen ab und ist deshalb substanzspezifisch. Eine einzige Begegnung der gezeigten Art würde jedoch auf dem Detektor kein nennenswertes Signal ergeben. Erst wenn sich Röntgenstrahlen aus vielen synchronen Ablenkungen durch gleichartige Ebenen konstruktiv überlagern (Abb. 2), ergibt sich ein deutliches Signal, welches dann für eine ganze Gruppe von parallelen Ebenen steht (Grafik: BLfD, Zentrallabor)

Messprinzip und einfachstmögliche mathematische Betrachtung

Röntgenstrahlen R (Abb. 1) treffen auf die unterschiedlichen Atomlagen im Kristallgitter, z. B. auch auf die in der Abbildung schwarz 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-

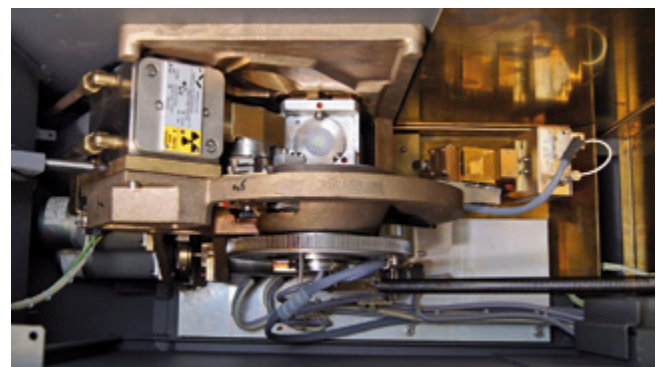


2. Veranschaulichung der mathematischen Grundlagen zur Ableitung der sog. Bragg'schen Reflexionsbedingung, vor 100 Jahren mit Erstaunen, ja Neid registriert – weil geradezu unverschämte simpel (Physik-Nobelpreis 1915). Die Röntgenstrahlen müssen unterschiedlich lange Wege durch den Kristall zurücklegen, 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)

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 aufwändigen



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 2Θ halbkreisförmig über die Probe hinweggeführt, die sich synchron im Winkel Θ 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

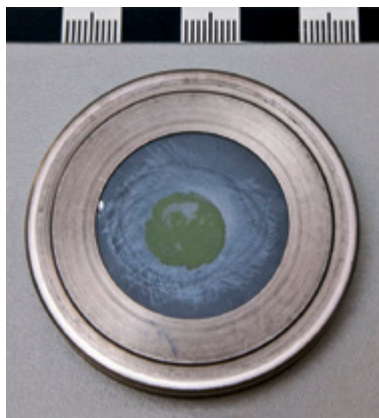
so verteilt, dass das Probenvolumen auf dem Träger eine extrem flache Kreisscheibe mit etwa 10 mm Durchmesser bildet (Abb. 5). Der Röntgenstrahl ist durchaus in der Lage, auch bei kleineren Substanzmengen noch aussagekräftige Spektren zu erzeugen. Trotzdem sei hier noch einmal folgende Binsenweisheit 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.

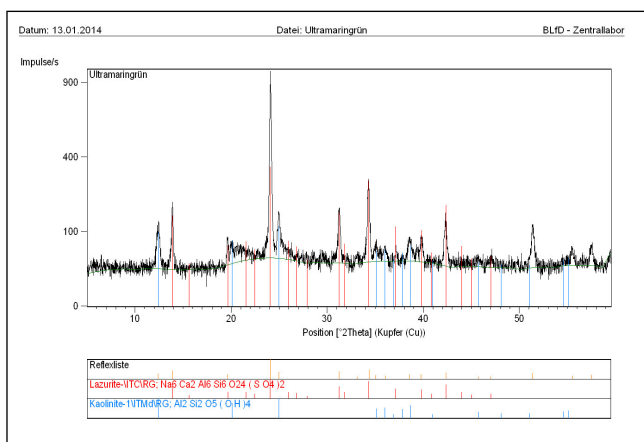


5. Eine für die Analyse vorbereitete, olivgrüne Materialprobe auf grauem Siliciumträgermaterial in Metallfassung (Foto: BLfD, Zentrallabor)

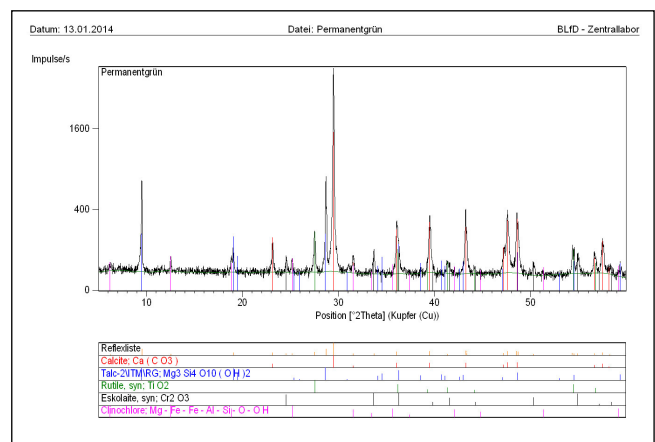
Kunststoffstecknadelkopfes, dies entspricht einer Masse von ca. 3 mg. Diese Probe wird im Mörser von Hand zerkleinert – Praxistipp: bis sie nicht mehr knirscht – und anschließend mit Hilfe eines flüchtigen Lösemittels, z. B. Aceton, auf einem Siliciumträger („Zero background“-Einkristall)

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