

VERSUCHSBERICHT ZU

EDX - ENERGIEDISPERSIVE
RÖNTGENSPEKTROSKOPIE

Gruppe BA-C-04

Alexander Neuwirth (E-Mail: a_neuw01@wwu.de)
Leonhard Segger (E-Mail: l_segg03@uni-muenster.de)

durchgeführt am 22.10.2018
betreut von
Johann Preuß

1. November 2018

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassung	3
2	Methoden	3
3	Ergebnisse und Diskussion	5
3.1	Beobachtung	5
3.1.1	Unsicherheiten	5
3.2	Datenanalyse	5
3.2.1	Bestimmung der Abschirmkonstanten	5
3.2.2	Bestimmung der Zusammensetzung	10
3.3	Diskussion	11
4	Schlussfolgerung	11

1 Kurzfassung

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie ist ein Verfahren, welches es den Materialwissenschaften erlaubt mithilfe des von einer Probe, die von einem Röntgenstrahl mit kontinuierlichem Spektrum beschossen wird, ausgesandten Röntgenfluoreszenzspektrums die Zusammensetzung der Probe zu bestimmen. Es sollen mithilfe eines Röntgengeräts und einigen bekannten Proben Röntgenfluoreszenzspektren verschiedener unbekannter Proben aufgezeichnet werden. Auf Basis dieser Spektren wird die elementare Zusammensetzung der unbekannten Proben untersucht, wobei nicht nur die Art der vorkommenden Elemente, sondern auch ihr prozentualer Anteil an der Gesamtprobe bestimmt wird. Zusätzlich kann das Moseleysche Gesetz bestätigt werden.

2 Methoden

Für die Versuchsdurchführung wird ein Röntgengerät, ein Vielkanalanalysator und verschiedene Proben größtenteils unbekannter Natur verwendet. Das Röntgengerät, welches mit einer Eisen-Anode arbeitet, und die Proben sind in Abb. 1 dargestellt. Röntgenphotonen können durch eine Blende in die Versuchskammer eintreten, in der sich ein Probenhalter und eine PIN-Diode. Die Diode ist mit dem Vielkanalanalysator verbunden. Hier wird ausgenutzt, dass die Anzahl der in der Detektordiode erzeugten Elektron-Loch-Paare als proportional zur Energie des eingetretenen Röntgenphotons angenommen werden kann. Das Röntgengerät wird mit einer Spannung von 35 keV betrieben, weshalb dies die maximal erwartbare messbare Energie ist. Zunächst wird der Probenhalter in einen Winkel von 45° und der Detektor in einen Winkel von 90° zum Röntgenstrahl gebracht. Diese Winkel werden mit dem Auge abgeschätzt, da die Verwendung des eingebauten Goniometers zu einer Stellung führt, die nach Augenmaß nicht dem gewünschten Winkel entspricht.

Um dem verwendeten Messprogramm zu erlauben, den Proportionalitätsfaktor zwischen entstandenen Elektron-Loch-Paaren zu bestimmen, wird mit zwei Proben, von denen bekannt ist, aus welchen Elementen sie bestehen, kalibriert. Zur Kalibrierung wird Eisen und Molybdän verwendet. Dann werden die Röntgenfluoreszenzspektren aller Proben aufgezeichnet und jeweils Gauß-Fits über die Peaks durchgeführt. Die Fitparameter werden verwendet, um Energie, Standardunsicherheit und Höhe des Peaks zu bestimmen. Nun können mithilfe dieser Werte und bekannten Übergangsenergien in verschiedenen Elementen die Zusammensetzungen der Proben bestimmt beziehungsweise überprüft werden. Außerdem werden die Massenanteile der Elemente bestimmt und das Moseleysche Gesetz überprüft.



(a) Röntgengerät



(b) Proben

Abbildung 1: Verwendetes Röntgengerät und Proben. Die Probe mit der Nummer Vier ist nicht im Bild, da sie zum Zeitpunkt der Aufnahme gerade gemessen wurde.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Beobachtung

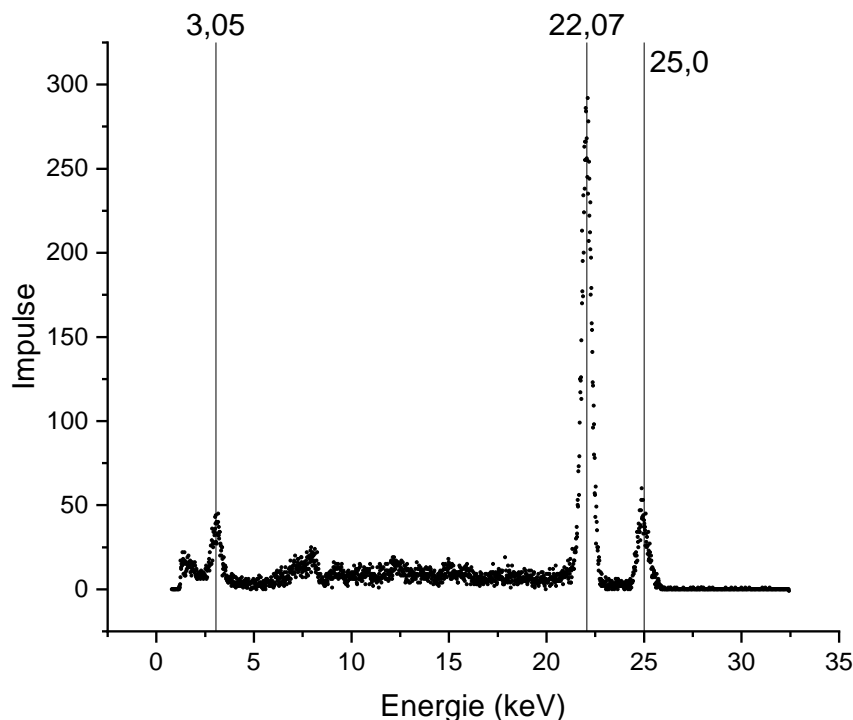


Abbildung 2: Röntgenfluoreszenzspektrum einer Silbermünze. Die Peaks der L_α , K_α und K_β Linien sind deutlich zu erkennen. Abseits dieser Peaks sind mehrere weitere signifikante Abweichungen von Null zu erkennen.

3.1.1 Unsicherheiten

3.2 Datenanalyse

3.2.1 Bestimmung der Abschirmkonstanten

Aus den gemessenen Energiespektren wurden die Energien der Peaks mittels eines Gauß-Fit bestimmt. Die Standardabweichung ergibt sich dabei aus der FWHM:

$$\sigma = \frac{\text{FWHM}}{2\sqrt{\ln 2}} \quad (1)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 1: Gemessene Röntgenfluoreszenzmaxima. Die charakteristischen Übergangsenergien sind die experimentellen Werte aus [1].

Probe (Angabe)	Energie E_{Mess} in keV	Element	char. Übergang	Energie E_{NIST} in keV
1 (Zn)	$6,380\,340 \pm 0,278\,836$	-	-	-
	$8,588\,040 \pm 0,233\,242$	Zn	K_α	$8,615\,823 \pm 0,000\,073$
	$9,532\,960 \pm 0,221\,475$	Zn	K_β	$9,572\,03 \pm 0,000\,22$
2 (Fe)	$3,442\,880 \pm 0,335\,591$	-	-	-
	$6,390\,750 \pm 0,235\,386$	Fe	K_α	$6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$
	$7,089\,980 \pm 0,190\,662$	Fe	K_β	$7,058\,175 \pm 0,000\,099$
3 (Cu)	$8,000\,530 \pm 0,233\,583$	Cu	K_α	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,875\,740 \pm 0,209\,472$	Cu	K_β	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
7 (Ti)	$1,392\,180\,0 \pm 0,095\,165\,6$	-	-	-
	$2,547\,050 \pm 0,562\,162$	-	-	-
	$4,540\,070 \pm 0,270\,266$	Ti	K_α	$4,510\,899\,1 \pm 0,000\,009\,4$
	$6,409\,990 \pm 0,297\,794$	-	-	-
8 (Mo)	$7,792\,120 \pm 0,572\,622$	-	-	-
	$11,193\,700 \pm 0,586\,733$	-	-	-
	$17,389\,100 \pm 0,263\,783$	Mo	K_α	$17,374\,29 \pm 0,000\,29$
	$19,581\,600 \pm 0,291\,623$	Mo	K_β	$19,590\,25 \pm 0,000\,41$
21 (Ag)	$3,053\,540 \pm 0,315\,386$	Ag	L_α	$3,150\,974 \pm 0,000\,036$
	$22,066\,600 \pm 0,247\,465$	Ag	K_α	$21,990\,30 \pm 0,000\,10$
	$24,960\,500 \pm 0,264\,321$	Ag	K_β	$24,942\,42 \pm 0,000\,30$

Die in Tabelle 1 identifizierten K_α (K_β) Übergangsenergien sind wurden gemäß Gleichung (4) umgeformt und in Abb. 3 (Abb. 4) gegen die Kernladung Z aufgetragen. Das Moseleysche Gesetz

$$\sqrt{\frac{E}{R_y}} = (Z - \sigma_{n21}) \sqrt{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}} \quad (2)$$

folgt aus den Differenzen zweier Energieniveaus

$$E_n = R_y \frac{(Z - \sigma_n)^2}{n^2} \quad (3)$$

dabei ist σ_{n21} die mittlere Abschirmkonstante und $R_y \approx 13,6 \text{ eV}$ die Rydbergkonstante.

$$f := \sqrt{\frac{E}{R_y(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2})}} = Z - \sigma_{n21} \quad (4)$$

$$u(f) = \sqrt{\frac{1}{4ER_y(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2})}} u(E) \quad (5)$$

Unter der Annahme, dass sich σ_{n21} nicht wesentlich bei Kernladungszahlen Z von 20 bis 50 unterscheidet erwartet man einen linearen Abhängigkeit von f zu Z mit einer Steigung $b \approx 1$. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da sich die Anzahl der Elektronen lediglich in der N- und O- Schale ändert, welche einen relativ geringen Einfluss auf Übergänge von K- nach L- bzw. M- Schale haben.

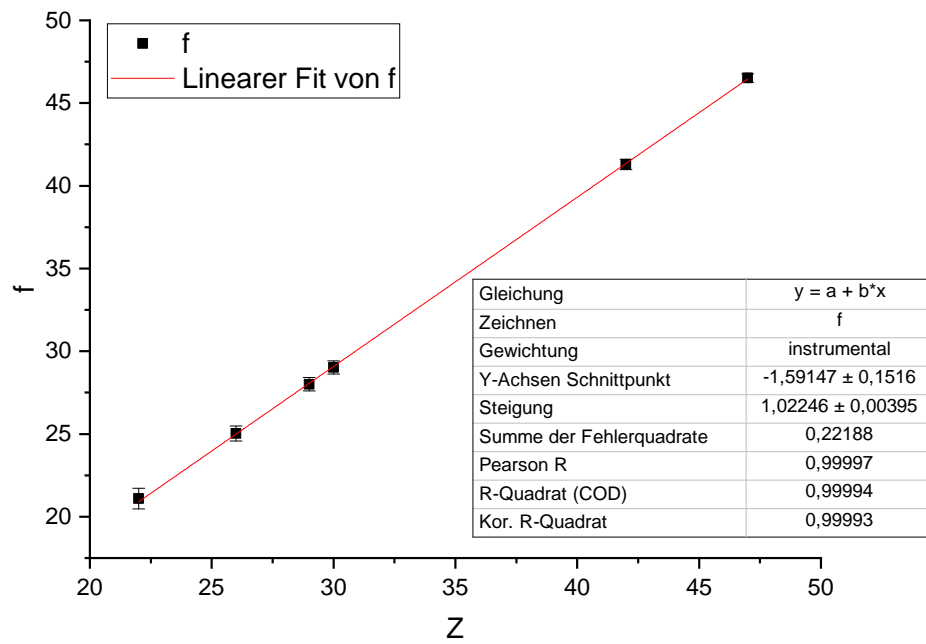


Abbildung 3: Die K_{α} Übergangsenergien wurden gemäß Gleichung (4) umgeformt und gegen die Kernladungszahl Z aufgetragen. Dabei beträgt $n_1 = 1$ und $n_2 = 2$.

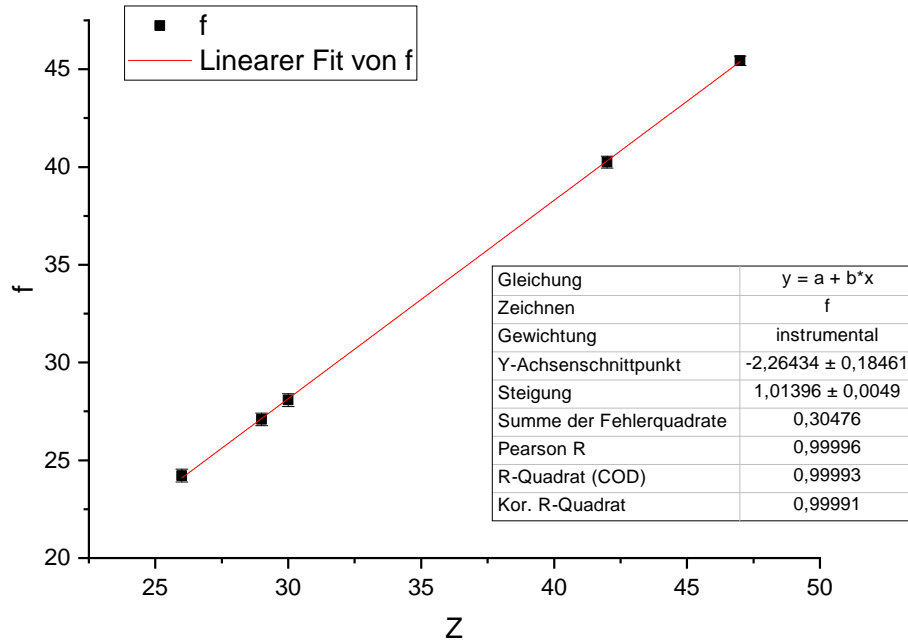


Abbildung 4: Die K_β Übergangsenergien wurden gemäß Gleichung (4) umgeformt und gegen die Kernladungszahl Z aufgetragen. Dabei beträgt $n_1 = 1$ und $n_2 = 3$.

Die y-Achsenabschnitte entsprechen $a = -\sigma_{n21}$ und sind die über alle Messpunkte gemittelte Abschirmkonstante. Anstelle derer bietet es sich an σ_{n21} einzeln zu berechnen, da sie sich mit der Kernladungszahl Z ändert. Die Ergebnisse von $\sigma_{n21} = Z - f$ sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Die nach dem Moseleyschen Gesetz bestimmten Abschirmkonstanten der gemessenen K_α bzw. K_β Übergänge.

Element	$\sigma_{n21} (K_\alpha)$	$\sigma_{n21} (K_\beta)$
Ti	$0,902\,49 \pm 0,627\,96$	-
Fe	$0,969\,14 \pm 0,460\,97$	$1,782\,50 \pm 0,325\,63$
Cu	$0,993\,47 \pm 0,408\,84$	$1,903\,76 \pm 0,319\,74$
Zn	$0,983\,37 \pm 0,394\,03$	$1,918\,47 \pm 0,326\,20$
Mo	$0,710\,61 \pm 0,313\,17$	$1,753\,24 \pm 0,299\,69$
Ag	$0,487\,72 \pm 0,260\,81$	$1,560\,51 \pm 0,240\,59$

3.2.2 Bestimmung der Zusammensetzung

Tabelle 3: Gemessene Röntgenfluoreszenzmaxima. Die charakteristischen Übergangsenergien sind die experimentellen Werte aus [1], außer die mit einem * gekennzeichneten. Diese sind Messwerte aus Tabelle 1.

Probe (Angabe)	Energie E in keV	vermt. Element	char. Übergang	Energie E in keV
4 (20 Cent)	$7,982\,620 \pm 0,224\,069$	Cu	K_α	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,773\,400 \pm 0,247\,708$	Cu	K_β	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
5 (Zn-Edelstahl)	$6,416\,83 \pm 0,356\,13$	Zn	?	$6,380\,340 \pm 0,278\,836^*$
	$8,577\,800 \pm 0,252\,635$	Zn	K_α	$8,615\,823 \pm 0,000\,073$
	$9,536\,52 \pm 0,228\,87$	Zn	K_β	$9,572\,03 \pm 0,000\,22$
6 (Edelstahl)	$3,396\,770 \pm 0,379\,146$	Fe	?	$3,442\,880 \pm 0,335\,591^*$
	$6,369\,750 \pm 0,246\,009$	Fe	K_α	$6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$
	$7,071\,280 \pm 0,203\,035$	Fe	K_β	$7,058\,175 \pm 0,000\,099$
9	$6,367\,140 \pm 0,297\,413$	Zn	?	$6,380\,340 \pm 0,278\,836^*$
	$8,570\,41 \pm 0,246\,02$	Zn	K_α	$8,615\,823 \pm 0,000\,073$
	$9,527\,680 \pm 0,218\,296$	Zn	K_β	$9,572\,03 \pm 0,000\,22$
10	$7,425\,100 \pm 0,243\,006$	Ni	K_α	$7,461\,034\,3 \pm 0,000\,004\,5$
	$8,237\,170 \pm 0,212\,733$	Ni	K_β	$8,264\,775 \pm 0,000\,017$
11	$5,929\,280 \pm 0,455\,814$	Ho	L_α	$5,939\,963 \pm 0,000\,071$
	$7,797\,360 \pm 0,404\,885$	Ho	L_β	$7,763\,52 \pm 0,000\,49$
	$9,003\,160 \pm 0,164\,444$	Ho	L_β	$9,0511 \pm 0,0020$
12	$9,114\,640 \pm 0,376\,278$	Pb	L_α	$9,184\,56 \pm 0,000\,70$
	$10,501\,100 \pm 0,261\,044$	Pb	L_α	$10,551\,60 \pm 0,000\,27$
	$12,562\,000 \pm 0,289\,138$	Pb	L_β	$12,6012 \pm 0,0013$
	$14,782\,100 \pm 0,364\,269$	Pb	L_β	$14,7915 \pm 0,0052$
13	$4,745\,400 \pm 0,480\,512$	I	L_β	$4,666\,08 \pm 0,000\,23$
	$8,000\,52 \pm 0,252\,63$	Cu	K_α	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,885\,310 \pm 0,246\,938$	Cu	K_β	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
	$14,877\,40 \pm 0,269\,06$	Y	K_α	$14,882\,94 \pm 0,000\,26$
	$16,701\,100 \pm 0,297\,662$	Y	K_β	$16,6447 \pm 0,0012$
14	$3,077\,290 \pm 0,327\,119$	Ag	L_α	$3,150\,974 \pm 0,000\,036$
	$7,727\,700 \pm 0,526\,665$	Co	K_β	$7,705\,98 \pm 0,000\,21$
	$11,893\,800 \pm 0,476\,134$	Au	L_β	$11,8287 \pm 0,0014$
	$15,091\,80 \pm 0,636\,84$	Pb	L_β	$15,1014 \pm 0,0054$
	$18,149\,600 \pm 0,886\,139$	Zr	L_γ	$17,9943 \pm 0,0019$
	$22,070\,900 \pm 0,283\,243$	Ag	K_α	$21,990\,30 \pm 0,000\,10$
	$24,964\,300 \pm 0,334\,121$	Ag	K_β	$24,942\,42 \pm 0,000\,30$
15	$7,994\,360 \pm 0,251\,832$	Cu	K_α	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,884\,850 \pm 0,218\,074$	Cu	K_β	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
16 (1-Cent)	$7,988\,180 \pm 0,234\,997$	Cu	K_α	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,863\,700 \pm 0,214\,616$	Cu	K_β	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
17	$7,983\,770 \pm 0,225\,856$	Cu	K_α	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,850\,580 \pm 0,213\,236$	Cu	K_β	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
18	$7,419\,930 \pm 0,228\,314$	Ni	K_α	$7,461\,034\,3 \pm 0,000\,004\,5$
	$8,217\,470 \pm 0,205\,213$	Ni	K_β	$8,264\,775 \pm 0,000\,017$
19	$5,404\,930 \pm 0,248\,856$	Cr	K_α	$5,405\,538\,4 \pm 0,000\,007\,1$
	$6,330\,560 \pm 0,227\,739$	Fe	K_α	$6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$
	$7,059\,030 \pm 0,435\,629$	Fe	K_β	$7,058\,175 \pm 0,000\,016$
20 (Kronkorken)	$4,523\,190 \pm 0,305\,646$	Sn	L_β	$4,376\,83 \pm 0,000\,46$
	$6,358\,83 \pm 0,223\,92$	Fe	K_α	$6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$
	$7,034\,230 \pm 0,206\,604$	Fe	K_β	$7,058\,175 \pm 0,000\,016$

3.3 Diskussion

4 Schlussfolgerung

Literatur

- [1] NIST. *X-Ray Transition Energies Database*. URL: <https://www.nist.gov/pml/x-ray-transition-energies-database> (besucht am 01.11.2018).