

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

3. November 2018

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Kurzfassung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Methoden</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>5</b>
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 . . . . .	8
3.3	Diskussion . . . . .	10
3.3.1	Bestimmung der Abschirmkonstanten . . . . .	10
3.3.2	Bestimmung der Zusammensetzung . . . . .	10
<b>4</b>	<b>Schlussfolgerung</b>	<b>11</b>

# 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 und die Abschirmkonstanten von sechs Elementen werden bestimmt.

## 2 Methoden

Für die Versuchsdurchführung werden 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 befinden. 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  $45^\circ$  und der Detektor in einen Winkel von  $90^\circ$  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 und Energie des Röntgenphotons 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 untersucht bzw. überprüft werden.



(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

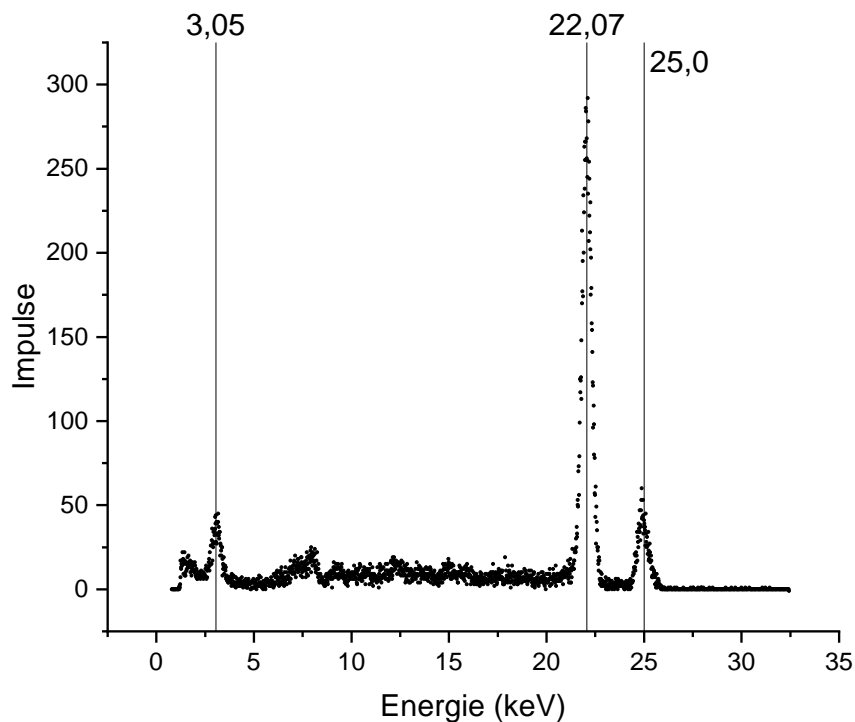


Abbildung 2: Röntgenfluoreszenzspektrum einer Silbermünze. Die Peaks der  $L_\alpha$ ,  $K_\alpha$  und  $K_\beta$  Linien sind deutlich zu erkennen. Abseits dieser Peaks sind mehrere weitere signifikante Abweichungen von Null zu erkennen.

#### 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-Fits 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 $E_{\text{Mess}}$ in keV	rel. Höhe	Element	char. Übergang	Energie $E_{\text{NIST}}$ in keV
1 (Zn)	$6,380\,340 \pm 0,278\,836$	8 %	-	-	-
	$8,588\,040 \pm 0,233\,242$	79 %	Zn	$K_{\alpha}$	$8,615\,823 \pm 0,000\,073$
	$9,532\,960 \pm 0,221\,475$	13 %	Zn	$K_{\beta}$	$9,572\,03 \pm 0,000\,22$
2 (Fe)	$3,442\,880 \pm 0,335\,591$	1 %	-	-	-
	$6,390\,750 \pm 0,235\,386$	86 %	Fe	$K_{\alpha}$	$6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$
	$7,089\,980 \pm 0,190\,662$	13 %	Fe	$K_{\beta}$	$7,058\,175 \pm 0,000\,099$
3 (Cu)	$8,000\,530 \pm 0,233\,583$	86 %	Cu	$K_{\alpha}$	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,875\,740 \pm 0,209\,472$	14 %	Cu	$K_{\beta}$	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
7 (Ti)	$1,392\,180\,0 \pm 0,095\,165\,6$	2 %	-	-	-
	$2,547\,050 \pm 0,562\,162$	3 %	-	-	-
	$4,540\,070 \pm 0,270\,266$	95 %	Ti	$K_{\alpha}$	$4,510\,899\,1 \pm 0,000\,009\,4$
	$6,409\,990 \pm 0,297\,794$	1 %	-	-	-
8 (Mo)	$7,792\,120 \pm 0,572\,622$	3 %	-	-	-
	$11,193\,700 \pm 0,586\,733$	3 %	-	-	-
	$17,389\,100 \pm 0,263\,783$	82 %	Mo	$K_{\alpha}$	$17,374\,29 \pm 0,000\,29$
	$19,581\,600 \pm 0,291\,623$	12 %	Mo	$K_{\beta}$	$19,590\,25 \pm 0,000\,41$
21 (Ag)	$3,053\,540 \pm 0,315\,386$	8 %	Ag	$L_{\alpha}$	$3,150\,974 \pm 0,000\,036$
	$22,066\,600 \pm 0,247\,465$	80 %	Ag	$K_{\alpha}$	$21,990\,30 \pm 0,000\,10$
	$24,960\,500 \pm 0,264\,321$	12 %	Ag	$K_{\beta}$	$24,942\,42 \pm 0,000\,30$

Die in Tabelle 1 identifizierten  $K_{\alpha}$  ( $K_{\beta}$ ) Übergangsenergien wurden gemäß Gleichung (4) umgeformt und in Abb. 3 (Abb. 4) gegen die Kernladung  $Z$  aufgetragen. Das Moseley-sche 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  $\sigma_{n21}$  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  $\sigma_{n21}$  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.

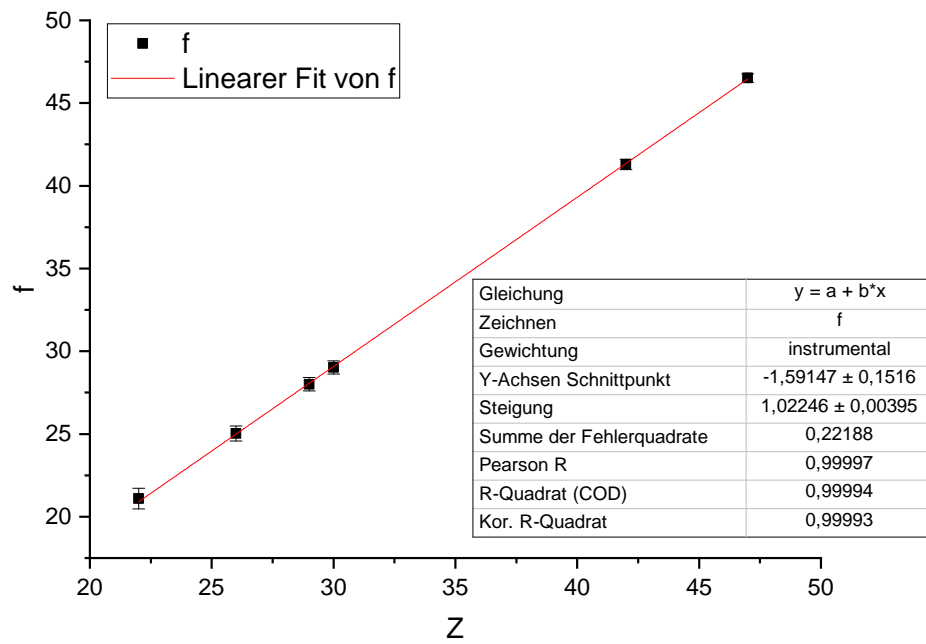


Abbildung 3: Die  $K_{\alpha}$  Übergangsenergien wurden gemäß Gleichung (4) umgeformt und gegen die Kernladungszahl  $Z$  aufgetragen. Dabei beträgt  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 2$ .

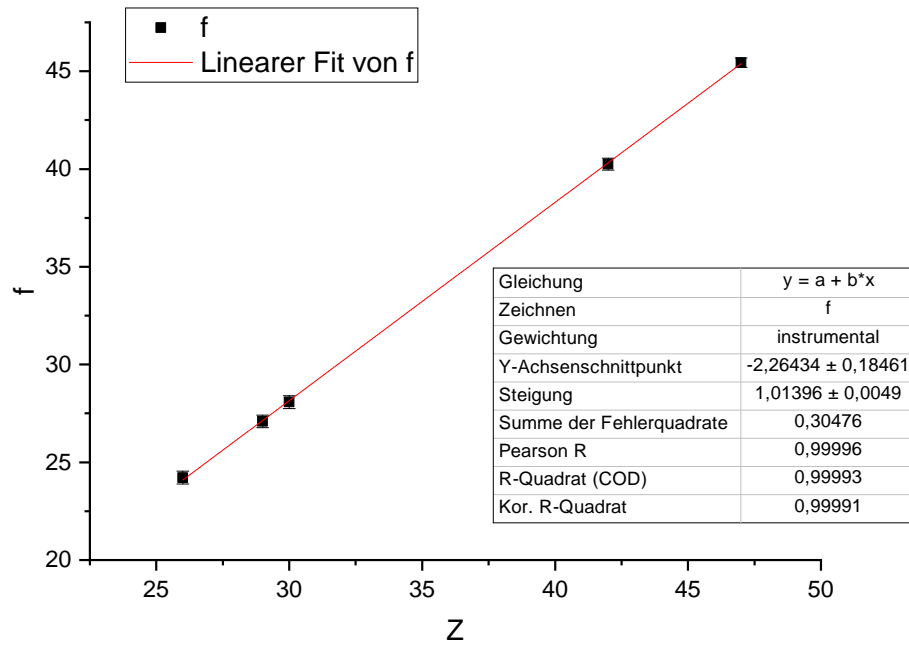


Abbildung 4: Die  $K_\beta$  Übergangsenergien wurden gemäß Gleichung (4) umgeformt und gegen die Kernladungszahl  $Z$  aufgetragen. Dabei beträgt  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 3$ .

Die y-Achsenabschnitte entsprechen  $a = -\sigma_{n21}$  und sind die über alle Messpunkte gemittelte Abschirmkonstante. Anstelle derer bietet es sich an  $\sigma_{n21}$  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  $K_\alpha$  bzw.  $K_\beta$  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

Die Daten zu den aufgenommenen Peaks sind in Tabelle 3 mit Vergleichsenergien aufgelistet.



Tabelle 3: Gemessene Röntgenfluoreszenzmaxima. Die charakteristischen Übergangsenergien sind die experimentellen Werte aus [1]. Diese sind Messwerte aus Tabelle 1.

Probe (Angabe)	Energie $E$ in keV	rel. Höhe	vermt. Element	char. Übergang	Energie $E$ in keV
4 (20 Cent)	$7,982\,620 \pm 0,224\,069$	84 %	Cu	$K_\alpha$	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,773\,400 \pm 0,247\,708$	16 %	Cu	$K_\beta$	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
5 (Zn-Edelstahl)	$6,416\,83 \pm 0,356\,13$	7 %	-	-	-
	$8,577\,800 \pm 0,252\,635$	80 %	Zn	$K_\alpha$	$8,615\,823 \pm 0,000\,073$
	$9,536\,52 \pm 0,228\,87$	12 %	Zn	$K_\beta$	$9,572\,03 \pm 0,000\,22$
6 (Edelstahl)	$3,396\,770 \pm 0,379\,146$	1 %	-	-	-
	$6,369\,750 \pm 0,246\,009$	86 %	Fe	$K_\alpha$	$6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$
	$7,071\,280 \pm 0,203\,035$	13 %	Fe	$K_\beta$	$7,058\,175 \pm 0,000\,099$
9	$6,367\,140 \pm 0,297\,413$	6 %	-	-	-
	$8,570\,41 \pm 0,246\,02$	80 %	Zn	$K_\alpha$	$8,615\,823 \pm 0,000\,073$
	$9,527\,680 \pm 0,218\,296$	13 %	Zn	$K_\beta$	$9,572\,03 \pm 0,000\,22$
10	$7,425\,100 \pm 0,243\,006$	86 %	Ni	$K_\alpha$	$7,461\,034\,3 \pm 0,000\,004\,5$
	$8,237\,170 \pm 0,212\,733$	14 %	Ni	$K_\beta$	$8,264\,775 \pm 0,000\,017$
11	$5,929\,280 \pm 0,455\,814$	2 %	Ho	$L_\alpha$	$5,939\,963 \pm 0,000\,071$
	$7,797\,360 \pm 0,404\,885$	93 %	Ho	$L_\beta$	$7,763\,52 \pm 0,000\,49$
	$9,003\,160 \pm 0,164\,444$	5 %	Ho	$L_\beta$	$9,0511 \pm 0,0020$
12	$9,114\,640 \pm 0,376\,278$	4 %	Pb	$L_\alpha$	$9,184\,56 \pm 0,000\,70$
	$10,501\,100 \pm 0,261\,044$	54 %	Pb	$L_\alpha$	$10,551\,60 \pm 0,000\,27$
	$12,562\,000 \pm 0,289\,138$	39 %	Pb	$L_\beta$	$12,6012 \pm 0,0013$
	$14,782\,100 \pm 0,364\,269$	4 %	Pb	$L_\beta$	$14,7915 \pm 0,0052$
13	$4,745\,400 \pm 0,480\,512$	10 %	I	$L_\beta$	$4,666\,08 \pm 0,000\,23$
	$8,000\,52 \pm 0,252\,63$	52 %	Cu	$K_\alpha$	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,885\,310 \pm 0,246\,938$	9 %	Cu	$K_\beta$	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
	$14,877\,40 \pm 0,269\,06$	24 %	Y	$K_\alpha$	$14,882\,94 \pm 0,000\,26$
	$16,701\,100 \pm 0,297\,662$	4 %	Y	$K_\beta$	$16,6447 \pm 0,0012$
14	$3,077\,290 \pm 0,327\,119$	9 %	Ag	$L_\alpha$	$3,150\,974 \pm 0,000\,036$
	$7,727\,700 \pm 0,526\,665$	5 %	Co	$K_\beta$	$7,705\,98 \pm 0,000\,21$
	$11,893\,800 \pm 0,476\,134$	7 %	Au	$L_\beta$	$11,8287 \pm 0,0014$
	$15,091\,80 \pm 0,636\,84$	3 %	Pb	$L_\beta$	$15,1014 \pm 0,0054$
	$18,149\,600 \pm 0,886\,139$	2 %	Zr	$L_\gamma$	$17,9943 \pm 0,0019$
	$22,070\,900 \pm 0,283\,243$	65 %	Ag	$K_\alpha$	$21,990\,30 \pm 0,000\,10$
	$24,964\,300 \pm 0,334\,121$	10 %	Ag	$K_\beta$	$24,942\,42 \pm 0,000\,30$
15	$7,994\,360 \pm 0,251\,832$	86 %	Cu	$K_\alpha$	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,884\,850 \pm 0,218\,074$	14 %	Cu	$K_\beta$	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
16 (1-Cent)	$7,988\,180 \pm 0,234\,997$	86 %	Cu	$K_\alpha$	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,863\,700 \pm 0,214\,616$	14 %	Cu	$K_\beta$	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
17	$7,983\,770 \pm 0,225\,856$	86 %	Cu	$K_\alpha$	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,850\,580 \pm 0,213\,236$	14 %	Cu	$K_\beta$	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
18	$7,419\,930 \pm 0,228\,314$	86 %	Ni	$K_\alpha$	$7,461\,034\,3 \pm 0,000\,004\,5$
	$8,217\,470 \pm 0,205\,213$	14 %	Ni	$K_\beta$	$8,264\,775 \pm 0,000\,017$
19	$5,404\,930 \pm 0,248\,856$	31 %	Cr	$K_\alpha$	$5,405\,538\,4 \pm 0,000\,007\,1$
	$6,330\,560 \pm 0,227\,739$	59 %	Fe	$K_\alpha$	$6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$
	$7,059\,030 \pm 0,435\,629$	10 %	Fe	$K_\beta$	$7,058\,175 \pm 0,000\,016$
20 (Kronkorken)	$4,523\,190 \pm 0,305\,646$	4 %	Ti	$K_\alpha$	$4,510\,899\,1 \pm 0,000\,009\,4$
	$6,358\,83 \pm 0,223\,92$	83 %	Fe	$K_\alpha$	$6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$
	$7,034\,230 \pm 0,206\,604$	13 %	Fe	$K_\beta$	$7,058\,175 \pm 0,000\,016$

Um mit Gleichung (6) die Massenteile  $C_i$  eines Elements in der Probe bestimmen zu können ist es notwendig, dass alle Peaks einem Referenz-Spektrum ( $H_{0i}$ ) zugeordnet werden können. Bei den Proben aus Tabelle 3 mit Tabelle 1 als Referenz-Spektrum ist dies lediglich für Probe 20, den Kronkorken, möglich.

$$C_j = \frac{\rho_i \cdot \frac{H_j}{H_{0j}}}{\sum_i \rho_i \cdot \frac{H_i}{H_{0i}}} \quad (6)$$

Die Unsicherheiten der Dichten  $\rho_{\text{Fe}} = 7,874 \text{ g/cm}^3$  und  $\rho_{\text{Ti}} = 4,540 \text{ g/cm}^3$  verschwinden gegenüber den der Peakhöhen, welcher mit 5% abgeschätzt wird.

Tabelle 4: Höhen verschiedener Peaks.

	Höhe in a.u.
$H_{0,\text{Fe}}$	$2737,86 \pm 136,89$
$H_{\text{Fe}}$	$1899,26 \pm 84,96$
$H_{0,\text{Ti}}$	$1136,09 \pm 56,80$
$H_{\text{Ti}}$	$82,82 \pm 4,14$

$$1 - C_{\text{Ti}} = C_{\text{Fe}} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{\text{Ti}} H_{\text{Ti}} H_{0,\text{Fe}}}{\rho_{\text{Fe}} H_{\text{Fe}} H_{0,\text{Ti}}}} \quad (7)$$

Einsetzen in Gleichung (7) ergibt  $C_{\text{Fe}} = (94,3 \pm 0,5) \%$  und  $C_{\text{Ti}} = (5,7 \pm 0,5) \%$ .

### 3.3 Diskussion

#### 3.3.1 Bestimmung der Abschirmkonstanten

Das Moseleysche Gesetz kann insofern bestätigt werden, als dass die Steigung in Abb. 3 bis 4 gemäß der vorgenommenen Näherung nahe an 1 liegt. Die Abweichung nach oben hängt vermutlich mit der Tatsache zusammen, dass die mittlere Abschirmkonstante mit der Kernladungszahl abnimmt. Dies spiegelt sich auch in Tabelle 2 wieder, wobei hier die große Unsicherheit eine präzisere Aussage unmöglich macht.

#### 3.3.2 Bestimmung der Zusammensetzung

Die Bestimmung der Zusammensetzung der unbekannten Proben ist teilweise mit großer Sicherheit möglich, teilweise jedoch dadurch erschwert, dass mehrere Elemente in Frage kommen und die Unsicherheit der Messwerte sehr groß ist. Es werden die Energien und relativen Höhen der gemessenen Peaks in Tabelle 3 mit denen der bekannten Proben aus Tabelle 1 sowie den Angaben aus [1] verglichen. Da dies häufig noch mehrere Möglichkeiten für die Zusammensetzung offen ließ, werden zusätzliche Annahmen darüber getroffen, welche Elemente auf Basis des Aussehens der Proben wahrscheinlich sind. Auch dies führt jedoch nicht in allen Fällen zu einer eindeutigen Bestimmung der Natur der Proben. Im Folgenden

Probe 4 Hier kann recht eindeutig Kupfer als Hauptbestandteil identifiziert werden. Dies stimmt mit den Erwartungen überein, da 20-Cent-Münzen aus nordischem Gold bestehen (vgl. [2]), welches zu 89% aus Kupfer besteht. Die anderen Anteile (5%

Zink, 5% Aluminium. 1% Zinn) konnten nicht identifiziert werden. Dies ist eine wichtige Feststellung für die Limitierungen dieses Verfahrens.

Probe 5

Probe 6

Probe 9

Probe 10

Probe 11

Probe 12

Probe 13

Probe 14

Probe 15

Probe 16

Probe 17

Probe 18

Probe 19

Probe 20

## 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).
- [2] The UK Copper Development Assoc. *Euro Coin Alloy*. URL: <https://www.predecimal.com/euroarticle.htm> (besucht am 03.11.2018).