

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

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	9
3.3	Diskussion	10
3.3.1	Bestimmung der Abschirmkonstanten	10
3.3.2	Bestimmung der Zusammensetzung	10
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 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° 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 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

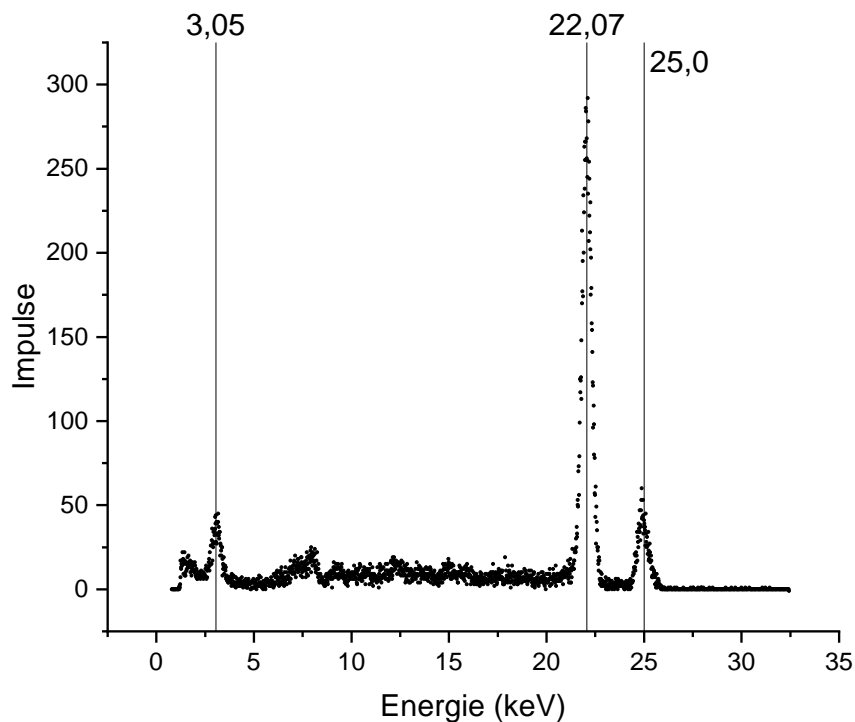


Abbildung 2: Röntgenfluoreszenzspektrum einer Silbermünze. Die Peaks der L_α , K_α und K_β Linien sind deutlich zu erkennen. Abseits dieser Peaks sind mehrere weitere signifikante Abweichungen von Null zu erkennen.

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-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_{Mess} in keV	rel. Höhe	Element	char. Übergang	Energie E_{NIST} in keV
1 (Zn)	$6,380\,340 \pm 0,278\,836$	8 %	-	-	-
	$8,588\,040 \pm 0,233\,242$	79 %	Zn	K_α	$8,615\,823 \pm 0,000\,073$
	$9,532\,960 \pm 0,221\,475$	13 %	Zn	K_β	$9,572\,03 \pm 0,000\,22$
2 (Fe)	$3,442\,880 \pm 0,335\,591$	1 %	-	-	-
	$6,390\,750 \pm 0,235\,386$	86 %	Fe	K_α	$6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$
	$7,089\,980 \pm 0,190\,662$	13 %	Fe	K_β	$7,058\,175 \pm 0,000\,099$
3 (Cu)	$8,000\,530 \pm 0,233\,583$	86 %	Cu	K_α	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,875\,740 \pm 0,209\,472$	14 %	Cu	K_β	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
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_α	$4,510\,899\,1 \pm 0,000\,009\,4$
	$6,409\,990 \pm 0,297\,794$	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_α	$17,374\,29 \pm 0,000\,29$
	$19,581\,600 \pm 0,291\,623$	12 %	Mo	K_β	$19,590\,25 \pm 0,000\,41$
21 (Ag)	$3,053\,540 \pm 0,315\,386$	8 %	Ag	L_α	$3,150\,974 \pm 0,000\,036$
	$22,066\,600 \pm 0,247\,465$	80 %	Ag	K_α	$21,990\,30 \pm 0,000\,10$
	$24,960\,500 \pm 0,264\,321$	12 %	Ag	K_β	$24,942\,42 \pm 0,000\,30$

Die in Tabelle 1 identifizierten K_α (K_β) 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 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.

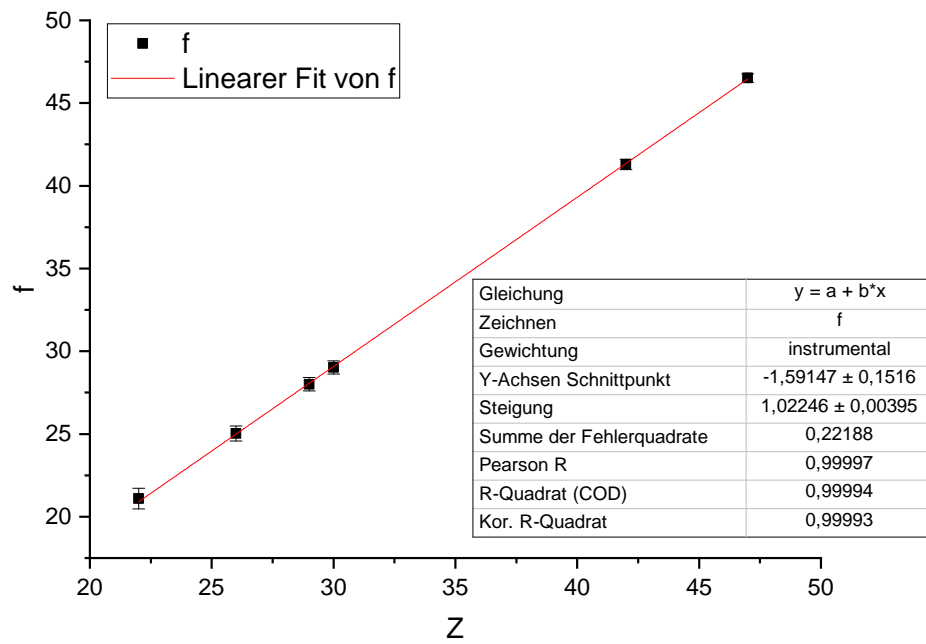


Abbildung 3: Die K_{α} Übergangsenergien wurden gemäß Gleichung (4) umgeformt und gegen die Kernladungszahl Z aufgetragen. Dabei beträgt $n_1 = 1$ und $n_2 = 2$.

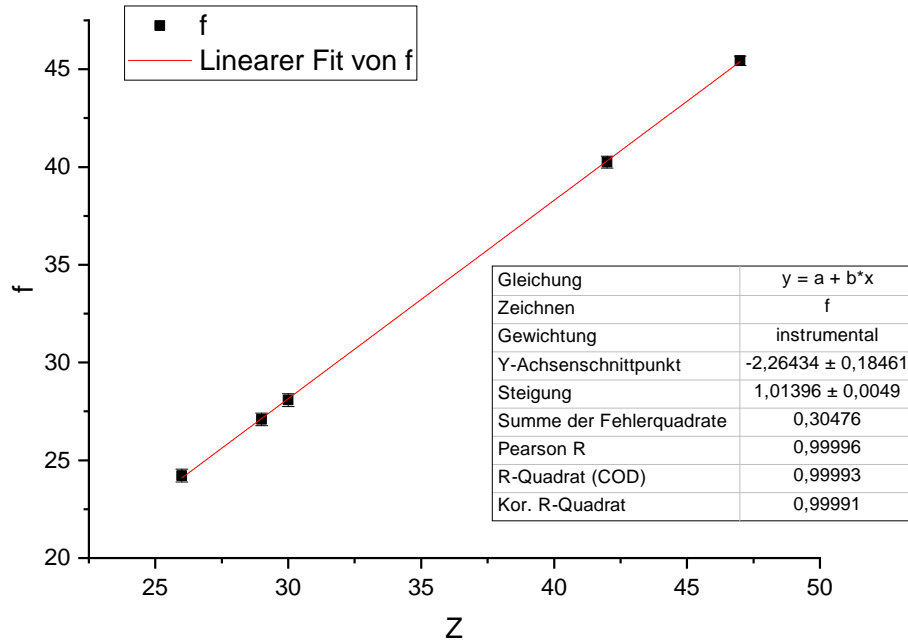


Abbildung 4: Die K_β Übergangsenergien wurden gemäß Gleichung (4) umgeformt und gegen die Kernladungszahl Z aufgetragen. Dabei beträgt $n_1 = 1$ und $n_2 = 3$.

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	rel. Höhe	vermt. Element	char. Übergang	Energie E in keV
4 (20 Cent)	$7,982\,620 \pm 0,224\,069$	84 %	Cu	K_α	$8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$
	$8,773\,400 \pm 0,247\,708$	16 %	Cu	K_β	$8,905\,413 \pm 0,000\,038$
5 (Zn-Edelstahl)	$6,416\,83 \pm 0,356\,13$	7 %	Zn	?	$6,380\,340 \pm 0,278\,836^*$
	$8,577\,800 \pm 0,252\,635$	80 %	Zn	K_α	$8,615\,823 \pm 0,000\,073$
	$9,536\,52 \pm 0,228\,87$	12 %	Zn	K_β	$9,572\,03 \pm 0,000\,22$
6 (Edelstahl)	$3,396\,770 \pm 0,379\,146$	1 %	Fe	?	$3,442\,880 \pm 0,335\,591^*$
	$6,369\,750 \pm 0,246\,009$	86 %	Fe	K_α	$6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$
	$7,071\,280 \pm 0,203\,035$	13 %	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

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 Hier kann Zink als Hauptbestandteil festgestellt werden. Es fällt allerdings auf, dass zusätzlich ein Peak mit 7% relativer Höhe auftritt, der keinem Übergang im Zink-Atom zugeordnet werden kann. Die Energie des Peaks entspricht dem K_{α} -Übergang in Eisen. Dies war allerdings bereits bei Probe 1 der Fall, obwohl diese als (reines) Zink gekennzeichnet ist. Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass entweder in beiden Fällen Eisen beigemischt ist oder im Zink ein zusätzlicher Übergang dieser Energie stattfindet. Ersteres würde die Angabe zu Probe 5 bestätigen, da diese sie als Zn-Edelstahl bezeichnet hat.

Probe 6 Probe 6 sollte laut Angabe Edelstahl sein. Dies kann bestätigt werden, da die gleichen Übergänge wie in Probe 2 (Fe) auftreten. In beiden Fällen tritt jedoch zusätzlich zu den in Eisen charakteristischen Übergängen ein weiterer auf. Hier kann wie zuvor nur vermutet werden, dass entweder in beiden Fällen ein anderes Element beigemischt war oder ein Übergang unerwarteter Energie auftritt.

Probe 9 Es wurden die gleichen Übergänge wie bei Probe 1 und 5 gemessen. Hauptbestandteil ist Zink. Ansonsten gelten dieselben Überlegungen wie bei Probe 5.

Probe 10 Probe 10 kann auf Basis der Angaben von [1] als Nickel identifiziert werden.

- Probe 11 Probe 11 kann auf Basis der Angaben von [1] als Holmium identifiziert werden.
- Probe 12 Probe 12 kann auf Basis der Angaben von [1] als Blei identifiziert werden.
- Probe 13 Je zwei Übergänge können Kupfer und Yttrium zugeordnet werden. Der fünfte Übergang ist schwieriger zuzuordnen. Die Wahrscheinlichkeit, dass es sich tatsächlich um den L_{β} -Übergang im Iod handelt, ist eher gering, da dann auch andere Übergänge des Iods im Spektrum zu erwarten wären.
- Probe 14 Das Spektrum lässt nur ein eindeutiges Identifizieren von Silber zu. Die vier anderen gemessenen Peaks sind nicht einem oder zwei Elementen zuordenbar. Es werden deswegen Elemente gewählt, die passende Übergänge bei diesen Energien haben, auf der Erde vorkommen und stabile Isotope haben. Das Ergebnis lautet Zirkonium, Blei, Gold und Cobalt. Dieses Ergebnis ist nicht sehr aussagekräftig, da bei diesen Elementen zu erwarten wäre, dass auch andere Übergänge im Spektrum zu sehen sind. Hier tritt allerdings ein weiteres Problem dieser Methode zutage, da, wenn zwei Übergänge in der Probe energetisch hinreichend nah zusammen fallen, sie nicht mehr im Spektrum unterscheidbar sind.
- Probe 15 Hier kann recht eindeutig Kupfer als einziger messbarer Bestandteil identifiziert werden.
- Probe 16 Hier kann recht eindeutig Kupfer als einziger messbarer Bestandteil identifiziert werden.
- Probe 17 Hier kann recht eindeutig Kupfer als einziger messbarer Bestandteil identifiziert werden.
- Probe 18 Hier kann recht eindeutig Nickel als einziger messbarer Bestandteil identifiziert werden.
- Probe 19 Hier kann recht eindeutig Eisen identifiziert werden. Zusätzlich tritt ein Peak bei einer Energie auf, die dem K_{α} -Übergang im Chrom entspricht.
- Probe 20 Hier kann recht eindeutig Eisen identifiziert werden. Zusätzlich tritt ein Peak bei einer Energie auf, die dem K_{α} -Übergang im Titan entspricht. Dies ist kein Element, dass in Kronkorken zu erwarten wäre.

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).