

VERSUCHSBERICHT ZU

EDX - ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENSPEKTROSKOPIE

-KORRIGIERTE VERSION-

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

26. November 2018

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Kurzfassung | 3 |
| 2 | Methoden | 3 |
| 3 | Ergebnisse und Diskussion | 5 |
| 3.1 | Beobachtung | 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 | 11 |
| 4 | Schlussfolgerung | 13 |
| 5 | Anhang | 14 |

1 Kurzfassung

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie ist ein Verfahren, welches es erlaubt mithilfe des von einer Probe, die mit einem Röntgenstrahl von 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 Massenanteil an der Gesamtprobe bestimmt wird. Hierbei können die Vermutungen, die auf Basis des Aussehens der Proben bestehen, größtenteils bestätigt werden. Es werden jedoch auch die Limitierungen des Verfahrens an verschiedenen Beispielen aufgezeigt. Zusätzlich kann das Moseleysche Gesetz exemplarisch bestätigt werden und die Abschirmkonstanten von sechs Elementen werden bestimmt.

2 Methoden

Für die Versuchsdurchführung werden ein Röntgengerät, ein Vielkanalanalysator und 21 verschiedene Proben größtenteils unbekannter Natur verwendet. Das Röntgengerät, welches mit einer Eisen-Anode arbeitet, und die Proben sind in Abb. 1 dargestellt. In der Röntgenröhre werden Elektronen beschleunigt. Wenn diese auf die Anode treffen, entsteht einerseits Bremsstrahlung, da sie gebremst werden und beschleunigte Ladung elektromagnetische Wellen aussendet. Zum anderen entsteht charakteristische Strahlung dadurch, dass die einfallenden Elektronen Anodenatome ionisieren, indem sie Elektronen niedriger Schalen aus dem Atom herausschlagen. Wenn dann Elektronen höherer Schalen in die freigewordene Position herunterfallen, wird charakteristische Strahlung frei.

Die Röntgenphotonen der charakteristischen Strahlung und Bremsstrahlung können durch eine Blende in die Versuchskammer eintreten, in der sich ein Probenhalter und eine PIN-Diode befinden.

Das gleiche Prinzip kann durch die Röntgenstrahlung selbst ausgelöst werden. Hierbei wird das Atom nicht durch ein Elektron, sondern durch ein Röntgenphoton ionisiert. Die hier auftretende charakteristische Strahlung wird in diesem Versuch durch die Detektordiode detektiert.

Die Diode ist mit dem Vielkanalanalysator verbunden. In der Diode werden durch die einfallende Strahlung Elektron-Loch-Paare erzeugt. Diese werden im elektrischen Feld der angelegten Spannung getrennt und laden einen Rückkopplungskondensator auf, weshalb am Ausgang eines Vorverstärkers eine Spannung in Abhängigkeit von der Anzahl der entstandenen Elektron-Loch-Paare gemessen wird. Die verstärkte Spannung wird dann durch einen A/D-Wandler in einen digitalen Wert umgewandelt. Hier wird ausgenutzt, dass die Anzahl der in der Detektordiode erzeugten Elektron-Loch-Paare als proportional zur Energie des eingetretenen Röntgenphotons angenommen werden kann. Der Vielkanalanalysator generiert hieraus ein Pulshöhenspektrum, indem er die Anzahl der Signale einer bestimmten Spannung summiert, sodass dann Anzahl der Impulse ge-

gen die Impulshöhe aufgetragen werden kann.

Das Röntgengerät wird mit einer Spannung von 35 keV betrieben, weshalb dies die erwartete maximal messbare Energie eines Röntgenphotons ist. Zusätzlich ist zu beachten, dass der verwendete Röntgenenergiedetektor einen Messbereich von 2 keV bis 58 keV hat.

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 Goniometer eingestellt, obwohl die Verwendung dessen zu einer Stellung führt, die nach Augenmaß nicht exakt den gewünschten Winkeln entspricht, da dies die größere Zählrate zur Folge hatte.

Um dem verwendeten Messprogramm zu erlauben, den Proportionalitätsfaktor zwischen Pulshöhe 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 (Dreipunktkalibrierung).

Dann werden die Röntgenfluoreszenzspektren aller Proben aufgezeichnet und jeweils Gauß-Fits über die Peaks durchgeführt. Es wird jeweils über einen Zeitraum von 10 min gemessen. 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

Abb. 2 stellt das Röntgenfluoreszenzspektrum von Probe 21, einer Silbermünze, dar. Es ist exemplarisch für die 20 anderen Spektren. Alle Spektren haben ein oder zwei dominante und einige weniger ausgeprägte Peaks. An den Stellen ohne Peaks wird ein Rauschen von geringer Intensität gemessen. Im Anhang befinden sich alle gemessenen Spektren sowie die gefitteten Gauß-Kurven.

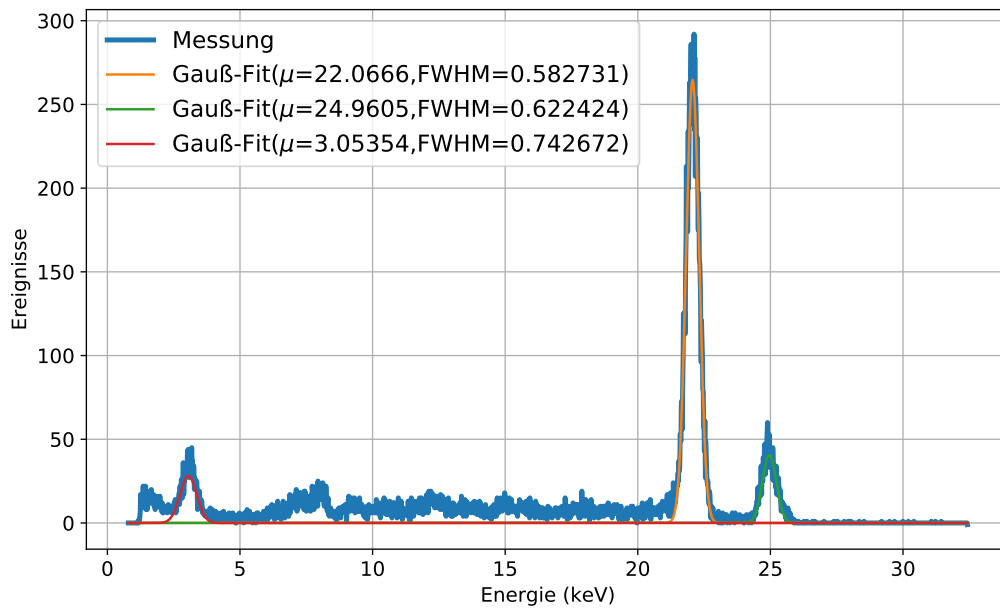


Abbildung 2: Röntgenfluoreszenzspektrum einer Silbermünze. Die Peaks der L_α (3,05 keV), K_α (22,07 keV) und K_β (25,0 keV) Linien sind deutlich zu erkennen. Abseits dieser Peaks sind mehrere weitere signifikante Abweichungen von Null zu erkennen, in die aber kein Gauß-Fit gelegt werden kann.

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 (Full-Width-at-Half-Maximum, Halbwertsbreite):

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

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 1: Gemessene Röntgenfluoreszenzmaxima. Die charakteristischen Übergangsenergien sind die experimentellen Werte aus [1]. Die eingeklammerten Werte sind trotz erwarteter Reinheit der Stoffe vermutlich Verunreinigungen.

| Probe (Angabe) | Energie E_{Mess} in keV | rel. Höhe | Element | char. Übergang | Energie E_{NIST} in keV |
|----------------|---|-----------|-------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1 (Zn) | $6,380\,340 \pm 0,139\,418$ | 8 % | (Fe) | K_{α} | $6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$ |
| | $8,588\,040 \pm 0,116\,621$ | 79 % | Zn | K_{α} | $8,615\,823 \pm 0,000\,073$ |
| | $9,532\,960 \pm 0,110\,738$ | 13 % | Zn | K_{β} | $9,572\,03 \pm 0,000\,22$ |
| 2 (Fe) | $3,442\,880 \pm 0,167\,796$ | 1 % | (Sn) | L_{α} | $3,437\,356 \pm 0,000\,056$ |
| | $6,390\,750 \pm 0,117\,693$ | 86 % | Fe | K_{α} | $6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$ |
| | $7,089\,980\,0 \pm 0,095\,330\,8$ | 13 % | Fe | K_{β} | $7,058\,175 \pm 0,000\,099$ |
| 3 (Cu) | $8,000\,530 \pm 0,116\,792$ | 86 % | Cu | K_{α} | $8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$ |
| | $8,875\,740 \pm 0,104\,736$ | 14 % | Cu | K_{β} | $8,905\,413 \pm 0,000\,038$ |
| 7 (Ti) | $1,392\,180\,0 \pm 0,047\,582\,8$ | 2 % | - | - | - |
| | $2,547\,050 \pm 0,281\,081$ | 3 % | (Mo) | L_{α} | $2,473\,07 \pm 0,000\,22$ |
| | | | (Zr) | L_{β} | $2,502\,87 \pm 0,000\,22$ |
| | $4,540\,070 \pm 0,135\,133$ | 95 % | Ti | K_{α} | $4,510\,899\,1 \pm 0,000\,009\,4$ |
| | $6,409\,990 \pm 0,148\,897$ | 1 % | (Fe) | K_{α} | $6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$ |
| 8 (Mo) | $7,792\,120 \pm 0,286\,311$ | 3 % | (Ni) | K_{α} | $7,478\,252\,1 \pm 0,000\,004\,5$ |
| | | | (Cu) | K_{α} | $8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$ |
| | $11,193\,700 \pm 0,293\,367$ | 3 % | (Se) | K_{α} | $11,181\,53 \pm 0,000\,31$ |
| | $17,389\,100 \pm 0,131\,891$ | 82 % | Mo | K_{α} | $17,374\,29 \pm 0,000\,29$ |
| | $19,581\,600 \pm 0,145\,811$ | 12 % | Mo | K_{β} | $19,590\,25 \pm 0,000\,41$ |
| 21 (Ag) | $3,053\,540 \pm 0,157\,693$ | 8 % | Ag | L_{α} | $3,150\,974 \pm 0,000\,036$ |
| | $22,066\,600 \pm 0,123\,733$ | 80 % | Ag | K_{α} | $21,990\,30 \pm 0,000\,10$ |
| | $24,960\,500 \pm 0,132\,161$ | 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.

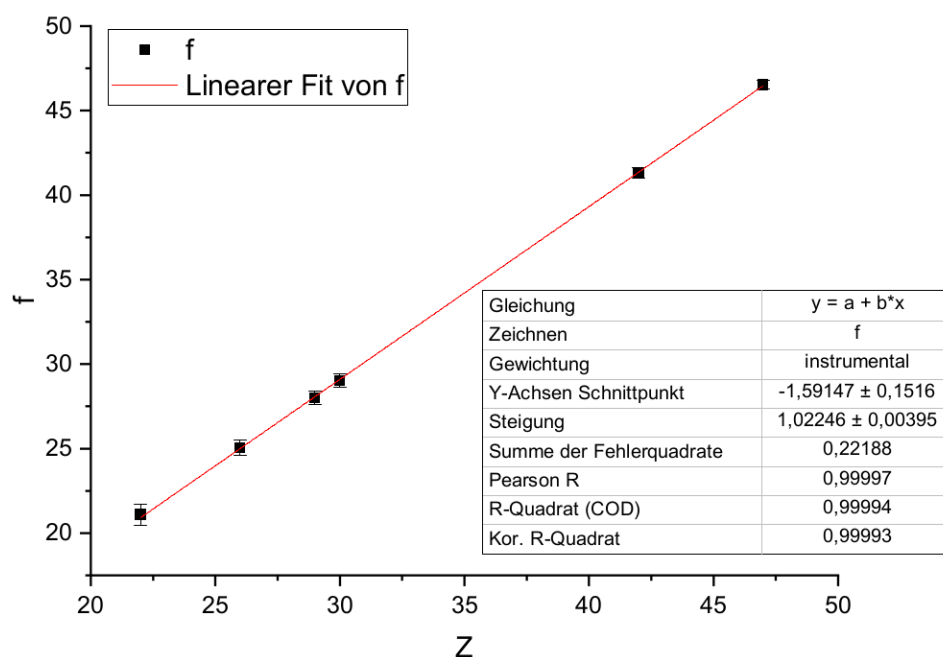


Abbildung 3: Die K_{α} Übergangsenergien wurden gemäß Gleichung (4) umgeformt und gegen die Kernladungszahl Z aufgetragen. Dabei beträgt $n_1 = 1$ und $n_2 = 2$.

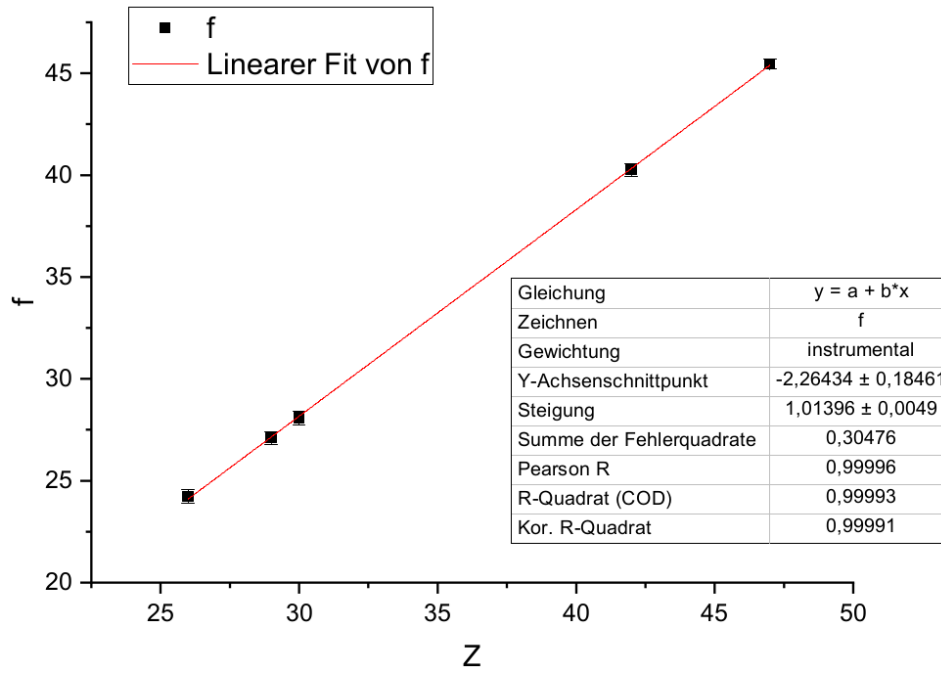


Abbildung 4: Die K_β Übergangsenergien wurden gemäß Gleichung (4) umgeformt und gegen die Kernladungszahl Z aufgetragen. Dabei beträgt $n_1 = 1$ und $n_2 = 3$.

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. Die Literaturwerte berechnen sich trivial aus Gleichung (4) und E_{NIST} .

| Element | $\sigma_{n21} (K_\alpha)$ | $\sigma_{n21} (K_\beta)$ | $\sigma_{n21, \text{Lit}}(K_\alpha)$ | $\sigma_{n21, \text{Lit}}(K_\beta)$ |
|---------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Ti | $0,902\,49 \pm 0,313\,98$ | - | $0,970\,39 \pm 0,000\,03$ | - |
| Fe | $0,969\,14 \pm 0,230\,49$ | $1,782\,50 \pm 0,162\,82$ | $0,968\,60 \pm 0,000\,02$ | $1,8369 \pm 0,0002$ |
| Cu | $0,993\,47 \pm 0,204\,42$ | $1,903\,76 \pm 0,159\,87$ | $0,945\,708 \pm 0,000\,005$ | $1,858\,50 \pm 0,000\,06$ |
| Zn | $0,983\,37 \pm 0,197\,02$ | $1,918\,47 \pm 0,163\,10$ | $0,9365 \pm 0,0001$ | $1,8610 \pm 0,0003$ |
| Mo | $0,710\,61 \pm 0,156\,59$ | $1,753\,24 \pm 0,149\,85$ | $0,7282 \pm 0,0003$ | $1,7444 \pm 0,0004$ |
| Ag | $0,487\,72 \pm 0,130\,41$ | $1,560\,51 \pm 0,120\,30$ | $0,5682 \pm 0,0001$ | $1,5770 \pm 0,0003$ |

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]. Es gibt bei Probe 11 und 12 mehrfach gleichnamige Übergänge, da verschiedene Orbitale gleicher Schale unterschiedliche Energieniveaus haben.

| Probe (Angabe) | Energie E_{Mess} in keV | rel. Höhe | vermt. Element | char. Übergang | Energie E_{NIST} in keV |
|------------------|----------------------------------|-----------|----------------|----------------|-----------------------------------|
| 4 (20 Cent) | $7,982\,620 \pm 0,112\,034$ | 84 % | Cu | K_{α} | $8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$ |
| | $8,773\,400 \pm 0,123\,854$ | 16 % | Cu | K_{β} | $8,905\,413 \pm 0,000\,038$ |
| 5 (Zn-Edelstahl) | $6,416\,830 \pm 0,178\,065$ | 7 % | Fe | K_{α} | $6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$ |
| | $8,577\,800 \pm 0,126\,318$ | 80 % | Zn | K_{α} | $8,615\,823 \pm 0,000\,073$ |
| | $9,536\,520 \pm 0,114\,435$ | 12 % | Zn | K_{β} | $9,572\,03 \pm 0,000\,22$ |
| 6 (Edelstahl) | $3,396\,770 \pm 0,189\,573$ | 1 % | Sn | L_{α} | $3,437\,356 \pm 0,000\,056$ |
| | $6,369\,750 \pm 0,123\,004$ | 86 % | Fe | K_{α} | $6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$ |
| | $7,071\,280 \pm 0,101\,517$ | 13 % | Fe | K_{β} | $7,058\,175 \pm 0,000\,099$ |
| 9 | $6,367\,140 \pm 0,148\,707$ | 6 % | Fe | K_{α} | $6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$ |
| | $8,570\,41 \pm 0,123\,01$ | 80 % | Zn | K_{α} | $8,615\,823 \pm 0,000\,073$ |
| | $9,527\,680 \pm 0,109\,148$ | 13 % | Zn | K_{β} | $9,572\,03 \pm 0,000\,22$ |
| 10 | $7,425\,100 \pm 0,121\,503$ | 86 % | Ni | K_{α} | $7,461\,034\,3 \pm 0,000\,004\,5$ |
| | $8,237\,170 \pm 0,106\,367$ | 14 % | Ni | K_{β} | $8,264\,775 \pm 0,000\,017$ |
| 11 | $5,929\,280 \pm 0,227\,907$ | 2 % | Ho | L_{α} | $5,939\,963 \pm 0,000\,071$ |
| | $7,797\,360 \pm 0,202\,443$ | 93 % | Ho | L_{β} | $7,763\,52 \pm 0,000\,49$ |
| | $9,003\,160 \pm 0,082\,222\,1$ | 5 % | Ho | L_{β} | $9,0511 \pm 0,0020$ |
| 12 | $9,114\,640 \pm 0,188\,139$ | 4 % | Pb | L_{α} | $9,184\,56 \pm 0,000\,70$ |
| | $10,501\,100 \pm 0,130\,522$ | 54 % | Pb | L_{α} | $10,551\,60 \pm 0,000\,27$ |
| | $12,562\,000 \pm 0,144\,569$ | 39 % | Pb | L_{β} | $12,6012 \pm 0,0013$ |
| | $14,782\,100 \pm 0,182\,134$ | 4 % | Pb | L_{β} | $14,7915 \pm 0,0052$ |
| 13 | $4,745\,400 \pm 0,240\,256$ | 10 % | Ba | L_{α} | $4,827\,58 \pm 0,000\,14$ |
| | $8,000\,520 \pm 0,126\,315$ | 52 % | Cu | K_{α} | $8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$ |
| | $8,885\,310 \pm 0,123\,469$ | 9 % | Cu | K_{β} | $8,905\,413 \pm 0,000\,038$ |
| | $14,877\,40 \pm 0,134\,53$ | 24 % | Y | K_{α} | $14,882\,94 \pm 0,000\,26$ |
| | $16,701\,100 \pm 0,148\,831$ | 4 % | Y | K_{β} | $16,6447 \pm 0,0012$ |
| 14 | $3,077\,29 \pm 0,163\,56$ | 9 % | Ag | L_{α} | $3,150\,974 \pm 0,000\,036$ |
| | $7,727\,700 \pm 0,263\,332$ | 5 % | Co | K_{β} | $7,705\,98 \pm 0,000\,21$ |
| | $11,893\,800 \pm 0,238\,067$ | 7 % | Au | L_{β} | $11,8287 \pm 0,0014$ |
| | $15,091\,80 \pm 0,318\,42$ | 3 % | Pb | L_{β} | $15,1014 \pm 0,0054$ |
| | $18,149\,600 \pm 0,443\,069$ | 2 % | Zr | L_{γ} | $17,9943 \pm 0,0019$ |
| | $22,070\,900 \pm 0,141\,621$ | 65 % | Ag | K_{α} | $21,990\,30 \pm 0,000\,10$ |
| | $24,964\,30 \pm 0,167\,06$ | 10 % | Ag | K_{β} | $24,942\,42 \pm 0,000\,30$ |
| 15 | $7,994\,360 \pm 0,125\,916$ | 86 % | Cu | K_{α} | $8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$ |
| | $8,884\,850 \pm 0,109\,037$ | 14 % | Cu | K_{β} | $8,905\,413 \pm 0,000\,038$ |
| 16 (1-Cent) | $7,988\,180 \pm 0,117\,498$ | 86 % | Cu | K_{α} | $8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$ |
| | $8,863\,700 \pm 0,107\,308$ | 14 % | Cu | K_{β} | $8,905\,413 \pm 0,000\,038$ |
| 17 | $7,983\,770 \pm 0,112\,928$ | 86 % | Cu | K_{α} | $8,027\,841\,6 \pm 0,000\,002\,6$ |
| | $8,850\,580 \pm 0,106\,618$ | 14 % | Cu | K_{β} | $8,905\,413 \pm 0,000\,038$ |
| 18 | $7,419\,930 \pm 0,114\,157$ | 86 % | Ni | K_{α} | $7,461\,034\,3 \pm 0,000\,004\,5$ |
| | $8,217\,470 \pm 0,102\,606$ | 14 % | Ni | K_{β} | $8,264\,775 \pm 0,000\,017$ |
| 19 | $5,404\,930 \pm 0,124\,428$ | 31 % | Cr | K_{α} | $5,405\,538\,4 \pm 0,000\,007\,1$ |
| | $6,330\,56 \pm 0,113\,87$ | 59 % | Fe | K_{α} | $6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$ |
| | $7,059\,030 \pm 0,217\,815$ | 10 % | Fe | K_{β} | $7,058\,175 \pm 0,000\,016$ |
| 20 (Kronkorken) | $4,523\,190 \pm 0,152\,823$ | 4 % | Ti | K_{α} | $4,510\,899\,1 \pm 0,000\,009\,4$ |
| | $6,358\,83 \pm 0,111\,96$ | 83 % | Fe | K_{α} | $6,391\,026\,4 \pm 0,000\,009\,9$ |
| | $7,034\,230 \pm 0,103\,302$ | 13 % | Fe | K_{β} | $7,058\,175 \pm 0,000\,016$ |

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 denen der Peakhöhen, welche mit 5% abgeschätzt werden. [2] In Tabelle 4 sind die für zum Berechnen benötigten Messwerte aufgeführt.

Tabelle 4: Höhen der Referenz- und Probenpeaks von Eisen und Titan.

| | Höhe in a.u. |
|--------------------|----------------------|
| $H_{0,\text{Fe}}$ | $2737,86 \pm 136,89$ |
| H_{Fe} | $1899,26 \pm 84,96$ |
| $H'_{0,\text{Fe}}$ | $414,38 \pm 20,72$ |
| H'_{Fe} | $157,24 \pm 7,86$ |
| $H_{0,\text{Ti}}$ | $1136,09 \pm 56,80$ |
| H_{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 $C_{\text{Ti}} = (5,7 \pm 0,5) \%$, bzw. mit dem kleineren Peak, also H' , $C'_{\text{Fe}} = (94,6 \pm 0,5) \%$ und $C'_{\text{Ti}} = (5,4 \pm 0,5) \%$

3.3 Diskussion

3.3.1 Bestimmung der Abschirmkonstanten

Die gemessenen Energien in Tabelle 1 können zum größten Teil charakteristischen Übergängen in den jeweiligen Elementen zugeordnet werden. Obwohl die Proben jedoch nicht als Legierung gekennzeichnet sind, treten jedoch im Fall von Probe 1, 2, 7 und 8 Peaks auf, bei denen dies nicht möglich ist. Hier steht zu vermuten, dass in geringen Mengen andere Elemente beigemischt wurden, von denen aber jeweils nur der häufigste Übergang messbar ist, weshalb sie nicht eindeutig identifiziert werden können.

Das Moseleysche Gesetz kann insofern bestätigt werden, als dass die Steigungen 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. Der Vergleich mit den berechneten Abschirmkonstanten lässt feststellen, dass die gemessenen Werte immer

leicht unter den jenen liegen, aber die berechneten Abschirmkonstanten immer innerhalb der Unsicherheit der Messwerte liegen. Dies deutet auf mit eine Abweichung aufgrund der Kalibrierung hin.

3.3.2 Bestimmung der Zusammensetzung

Zunächst ist bei den Proben eigentlich bekannter Zusammensetzung (Tabelle 1) festzustellen, dass offenbar teilweise verunreinigte Proben vorliegen. So kann bei Probe 1 (Zink) die K_α -Linie von Eisen und bei Probe 2 (Eisen) die L_α -Linie von Zinn gemessen werden.

Bei Probe 7 (Titan) ist ebenfalls die K_α -Linie von Eisen sichtbar. Zusätzlich tritt ein Peak auf, bei dem vermutet werden kann, dass er die Überlagerung des L_α -Übergangs von Molybdän und des L_β -Übergangs von Zirkonium ist. Außerdem wurde hier ein Peak bei 1,392 keV gemessen. Dies liegt außerhalb des Messbereichs des Röntgendetektors, weshalb der Peak nicht weiter betrachtet wird.

Bei Probe 8 (Molybdän) wird ein Übergang gemessen, der der Überlagerung der K_α -Übergänge von Nickel und Kupfer zugeschrieben werden kann und ein weiterer, der beim K_α -Übergang von Selen liegt.

Diese Verunreinigungen sind insofern nachteilhaft, als dass sie die Bestimmung der Massenanteile der anderen Proben weniger zuverlässig machen, für die reine Proben nötig sind.

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 Bestandteile der Proben. Damit ergibt sich:

- 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. [3]), 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 in beiden Fällen Eisen beigemischt ist. Dies 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 kann auf Basis der Angaben von [1] als Nickel identifiziert werden.
- Probe 11 würde auf Basis der Angaben von [1] sogar mit recht hoher Gewissheit (aufgrund drei gut übereinstimmender Peaks) als Holmium identifiziert werden. Da Holmium jedoch zu den seltenen Erden zählt, kann es als recht unwahrscheinlich angesehen werden, dass eine Probe aus Holmium bereitgestellt wurde, was zeigt, dass die Methode **der Röntgenspektroskopie hier versagt hat.**
- 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. Da jedoch Yttrium-Barium-Kupferoxid ein wichtiger Hochtemperatursupraleiter ist, wird angenommen, dass er Barium zugeordnet. Peaks von Sauerstoff wurden nicht gefunden, was **wohl** damit zusammenhängt, weil die energiedispersive Röntgenspektroskopie für geringe Ordnungszahlen ungeeignet ist, da die Übergänge im Sauerstoff außerhalb des Messbereichs liegen.
- Probe 14 Das Spektrum lässt nur ein eindeutiges Identifizieren von Silber zu. Die vier anderen gemessenen Peaks sind nicht nur 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 kann auf Basis der Messungen in Tabelle 1 als Kupfer identifiziert werden.
- Probe 16 kann auf Basis der Messungen in Tabelle 1 als Kupfer identifiziert werden. Dies stimmt mit der Erwartung für 1-Cent-Münzen überein, da diese aus mit Kupfer ummanteltem Eisen bestehen. Die Röntgenphotonen dringen offenbar nicht zum Eisen durch bzw. die vom Eisen emittierten Fluoreszenzphotonen dringen nicht durch die Ummantelung zum Detektor vor.
- Probe 17 kann auf Basis der Messungen in Tabelle 1 als Kupfer identifiziert werden.
- Probe 18 kann auf Basis der Angaben von [1] als Nickel 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, aber gemäß der Berechnung der Massenanteile nimmt es lediglich 5% ein. Da jedoch zuvor schon festgestellt wurde, dass die Eindringtiefe recht gering ist, kann hier die Lackierung des Kronkorkens einen signifikanten Einfluss gehabt haben. Einige Lacke enthalten Titan, was der Grund für das Auftreten dieser Linien sein kann.

4 Schlussfolgerung

Es konnten verschiedene Untersuchungen mithilfe von Röntgenspektroskopie gemacht werden. Zunächst wurden charakteristische Übergangsenergien von sechs Elementen gemessen und zugeordnet. Auf Basis dessen konnte für den größten Teil der anderen Proben mit hoher Sicherheit die Anteile bestimmt werden, die in ausreichender Menge vorhanden sind, damit ihre Peaks im Spektrum sichtbar sind. Es wurde jedoch auch offensichtlich, dass die Methode der energiedispersiven Röntgenspektroskopie mit dem verwendeten Röntgengerät keine adäquate Technik ist, um Proben zu analysieren, die entweder aus vielen verschiedenen Elementen bestehen oder um Elementbestandteile zu finden, deren Anteil unter etwa 5% liegt. Außerdem können für eine Probe die Massenbestandteile bestimmt werden. Hierbei wurde deutlich, dass die Effektivität dieser Methode massiv mit den vorhandenen Referenzmessungen reiner Proben skaliert, da einige Proben aus Mangel einer solchen Messung nicht auf Massenanteile untersucht werden konnten.

Obwohl das Moseleysche Gesetz bestätigt werden konnte, kann dieses Verfahren nicht als gut zur Bestimmung der mittleren Abschirmkonstanten geeignet bezeichnet werden, da dies nur mit sehr großen Unsicherheiten möglich war.

Das Programm, das zur Erfassung der Messdaten des Röntgendetektors verwendet wurde, hat die Messung zusätzlich erschwert, da es insgesamt sieben mal nach abgeschlossener Messung abgestürzt ist, was das Wiederholen der Messung erzwang. Ohne dieses Problem lässt sich sagen, dass längere Messungen die Unsicherheiten deutlich verringern würden. Zusätzlich würde eine Röntgenröhre, die mit höherer Spannung betrieben werden kann, es ermöglichen Übergänge größerer Energie zu messen.

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] NIST. *X-Ray Mass Attenuation Coefficients*. URL: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab1.html> (besucht am 03.11.2018).

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

5 Anhang

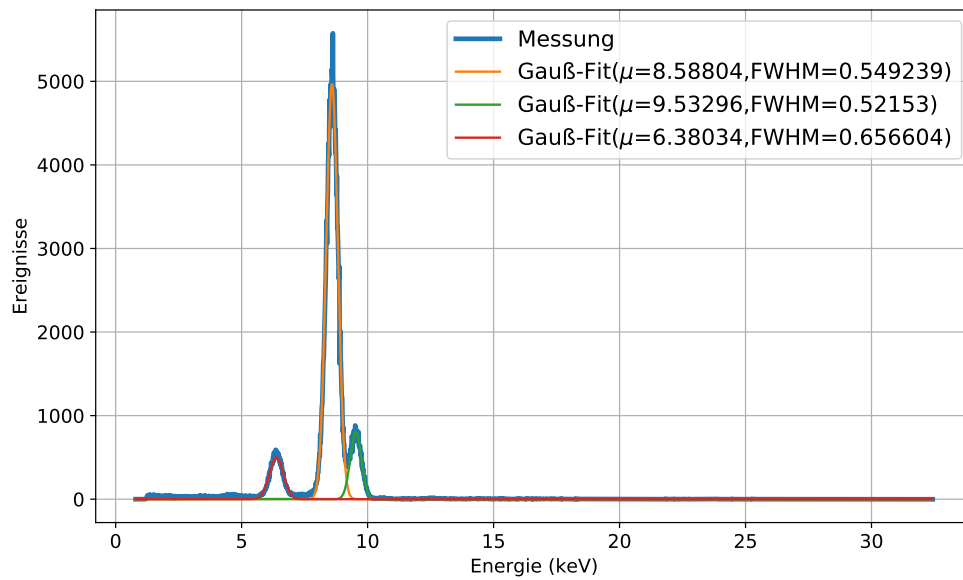


Abbildung 5: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 1.

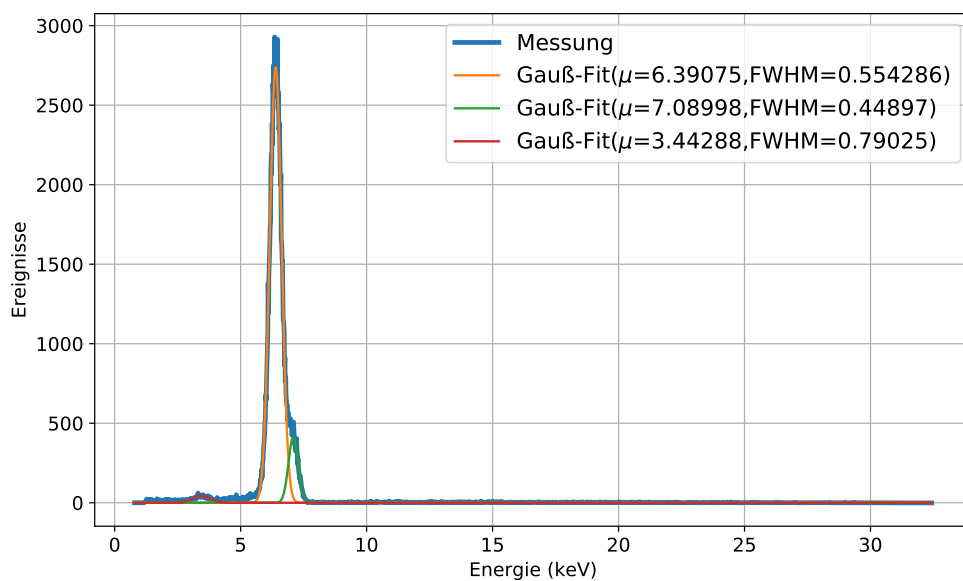


Abbildung 6: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 2.

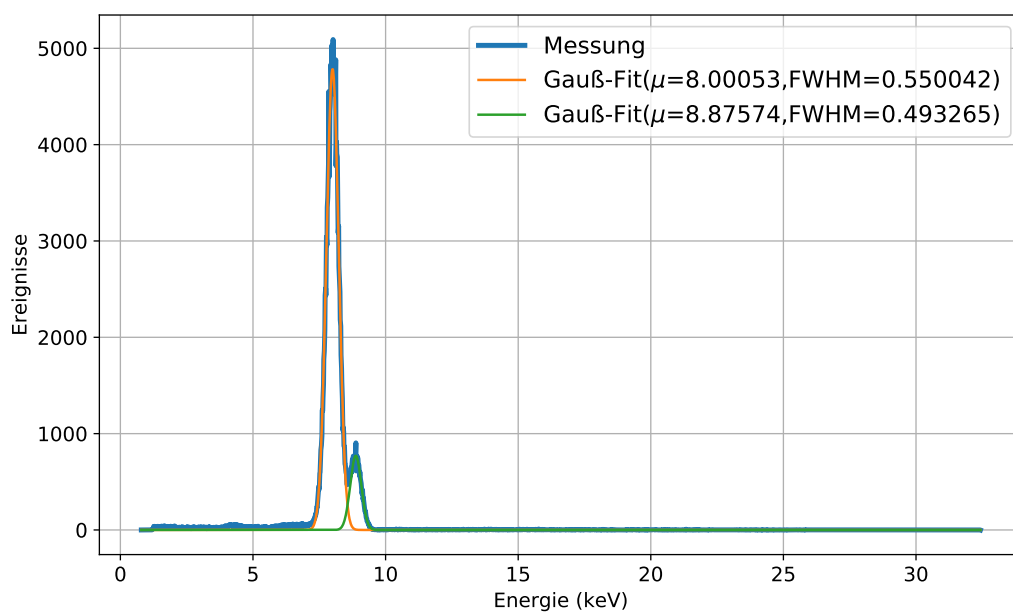


Abbildung 7: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 3.

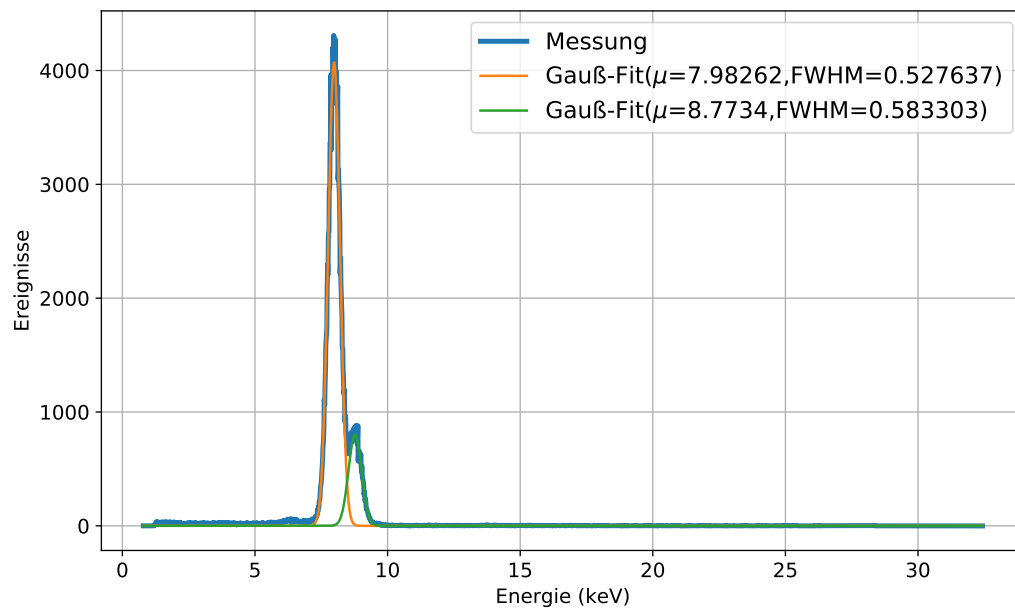


Abbildung 8: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 4.

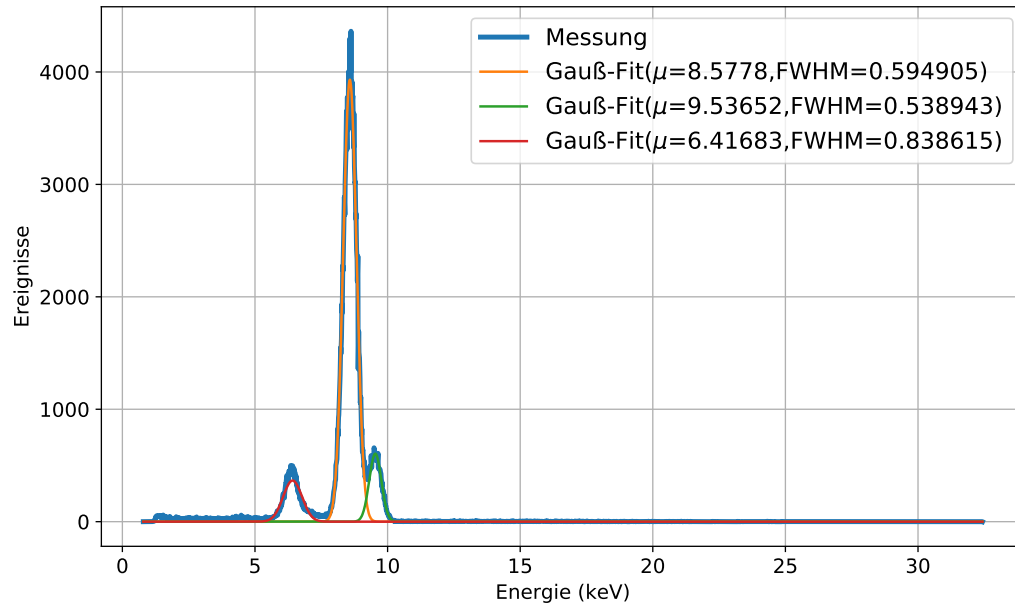


Abbildung 9: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 5.

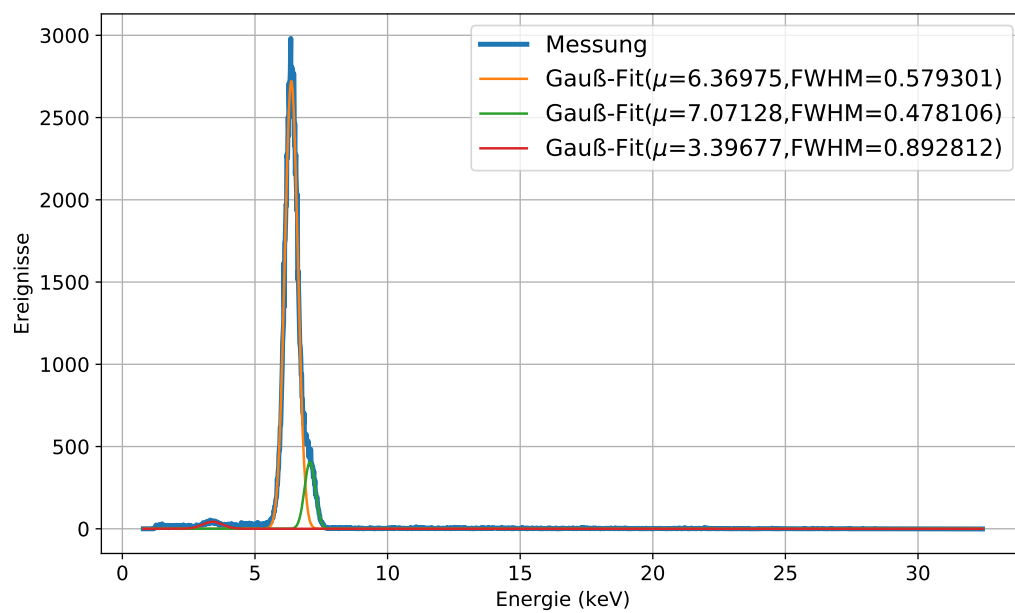


Abbildung 10: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 6.

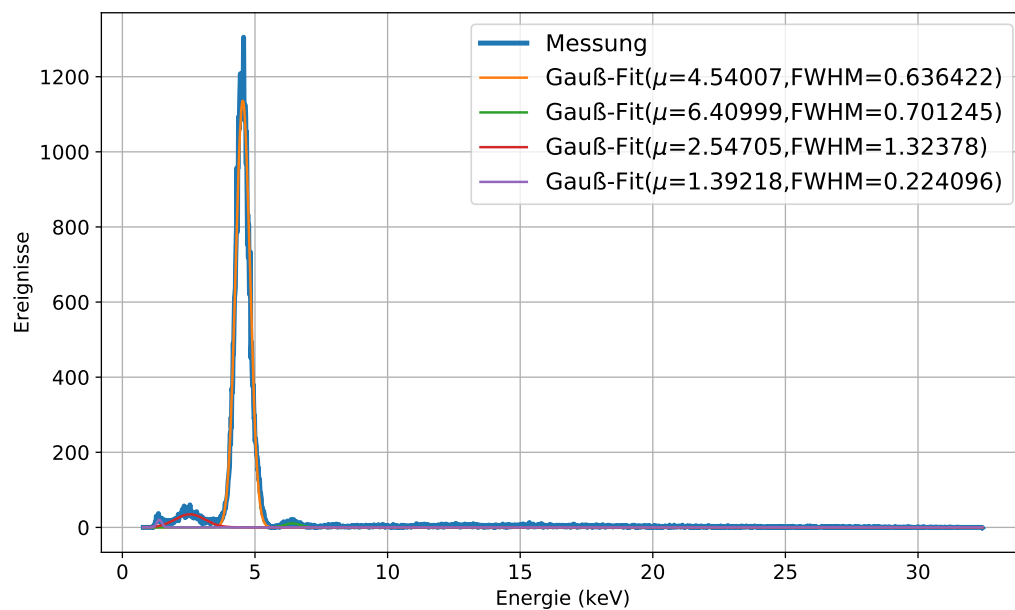


Abbildung 11: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 7.

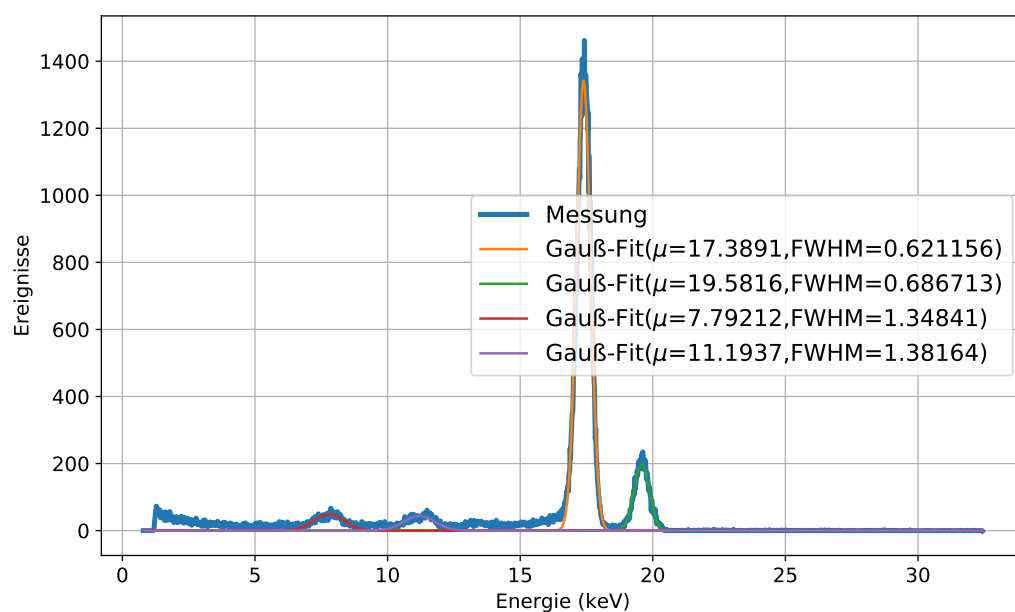


Abbildung 12: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 8.

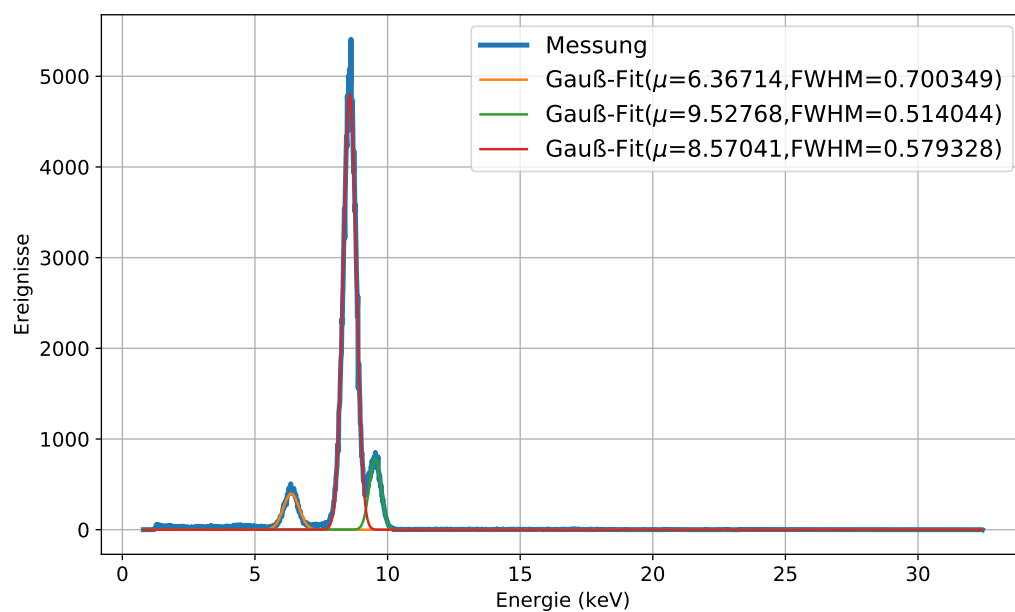


Abbildung 13: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 9.

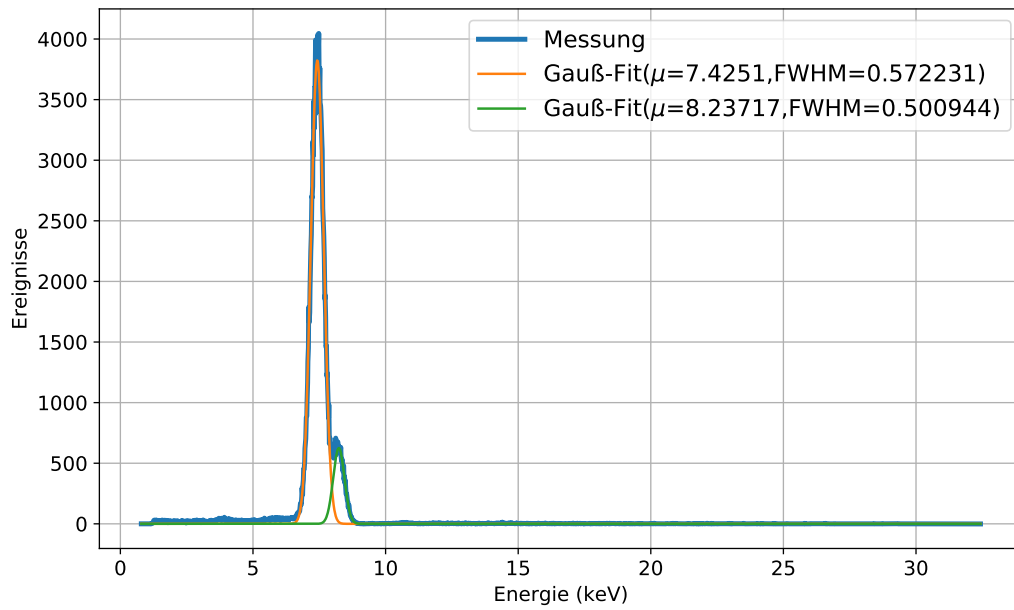


Abbildung 14: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 10.

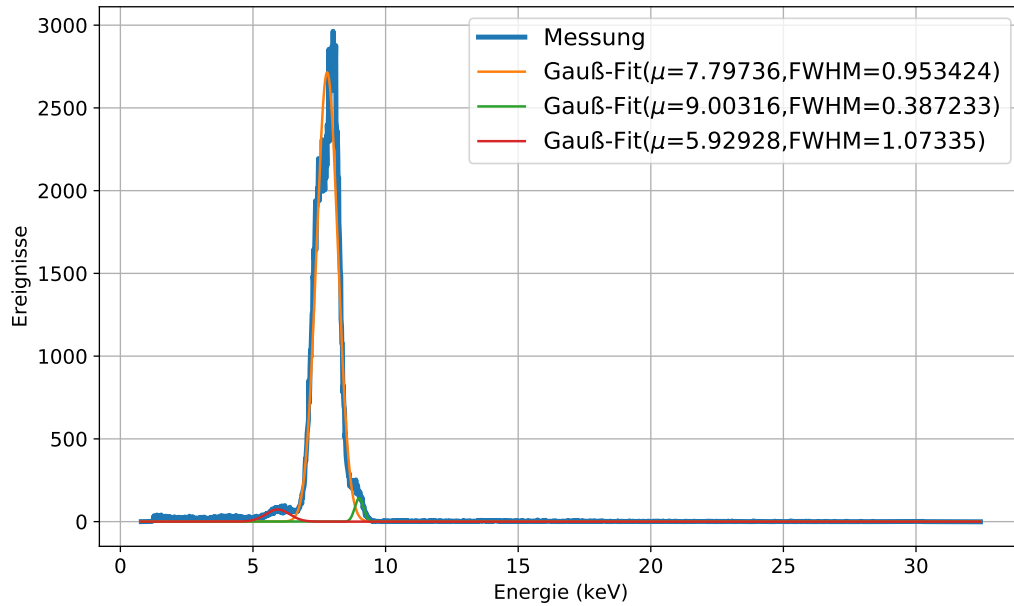


Abbildung 15: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 11.

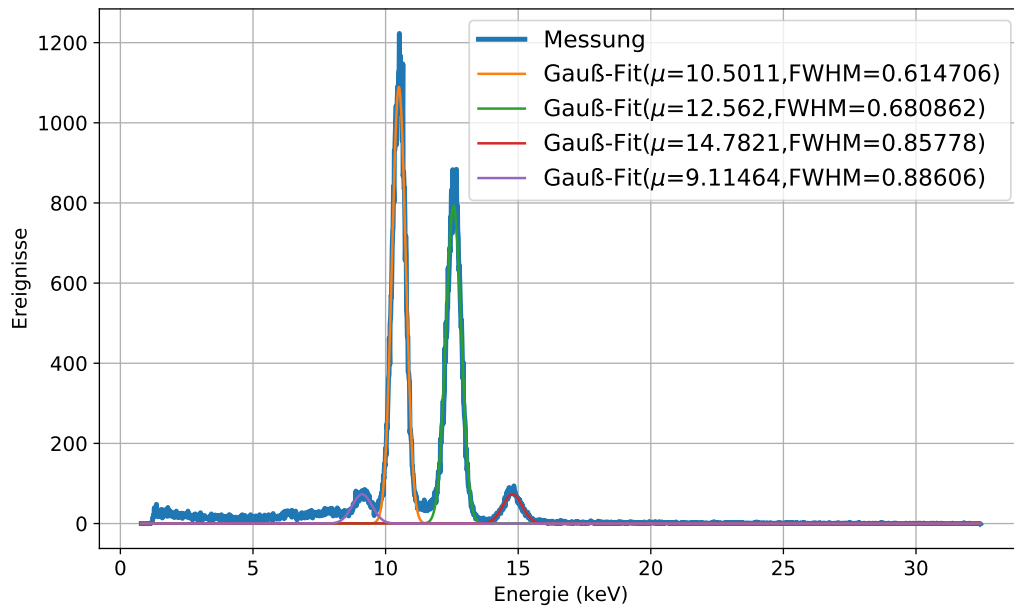


Abbildung 16: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 12.

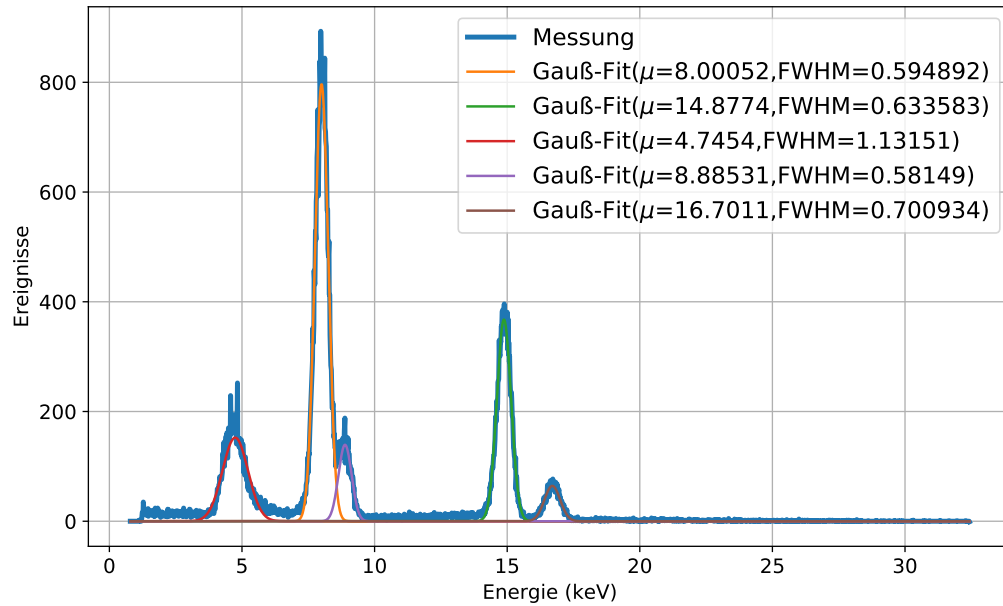


Abbildung 17: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 13.

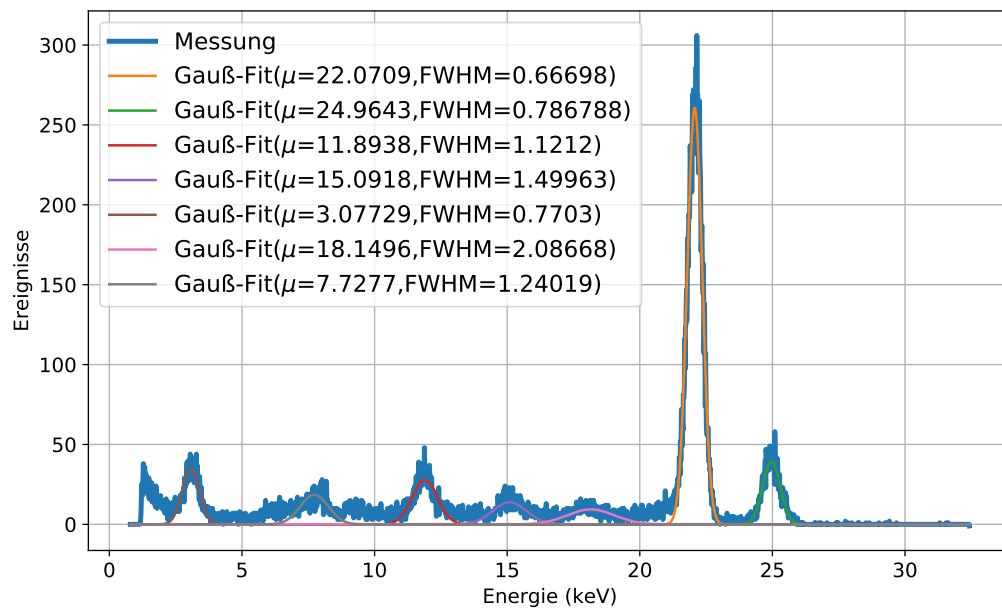


Abbildung 18: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 14.

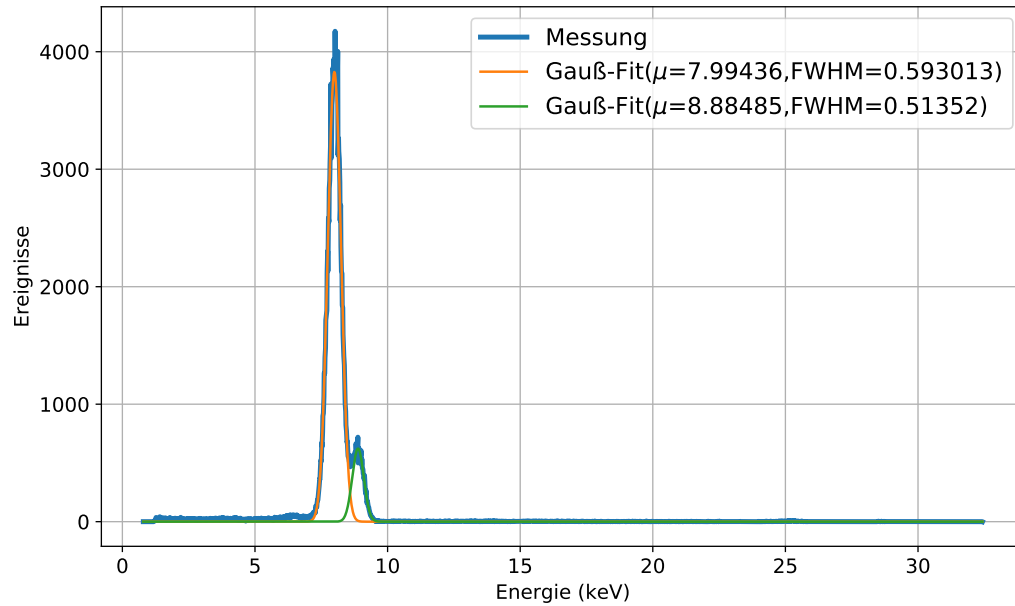


Abbildung 19: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 15.

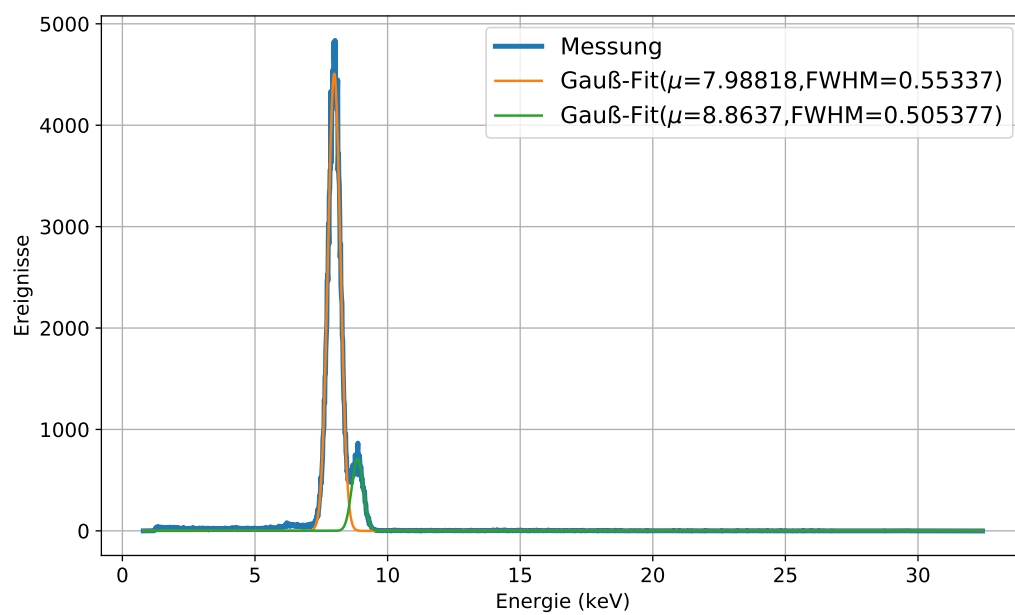


Abbildung 20: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 16.

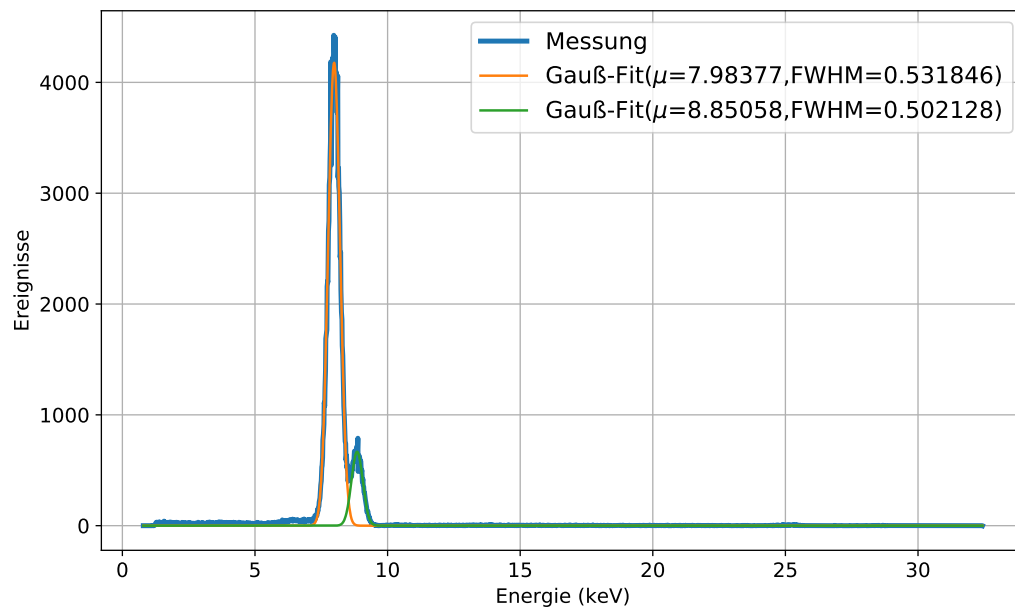


Abbildung 21: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 17.

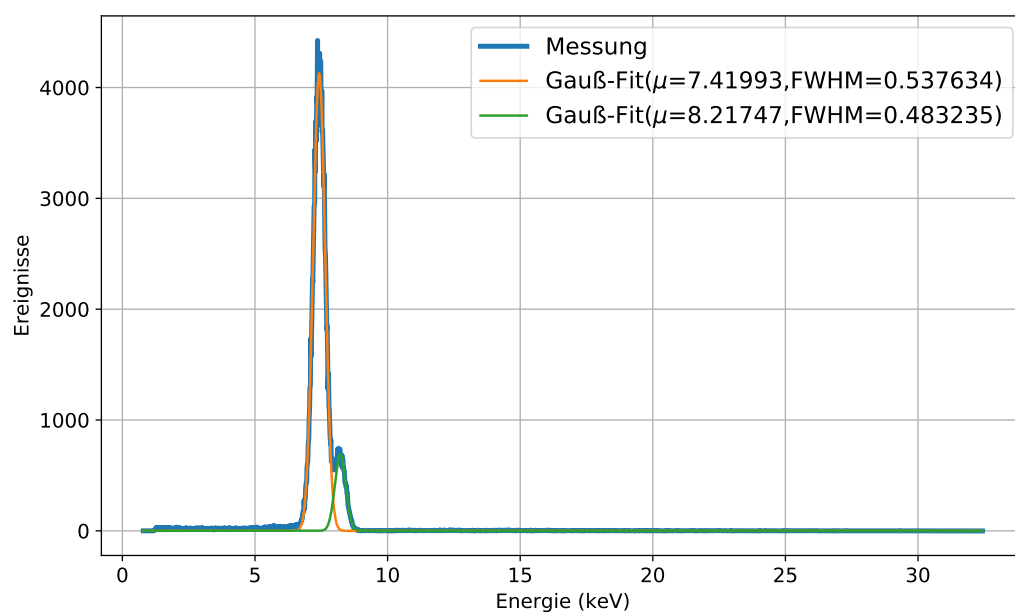


Abbildung 22: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 18.

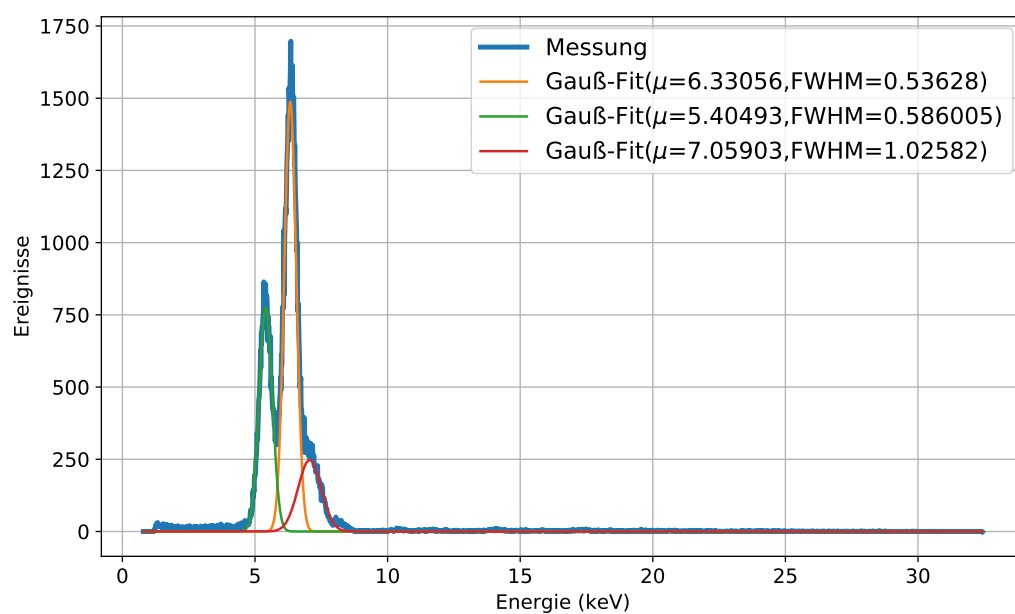


Abbildung 23: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 19.

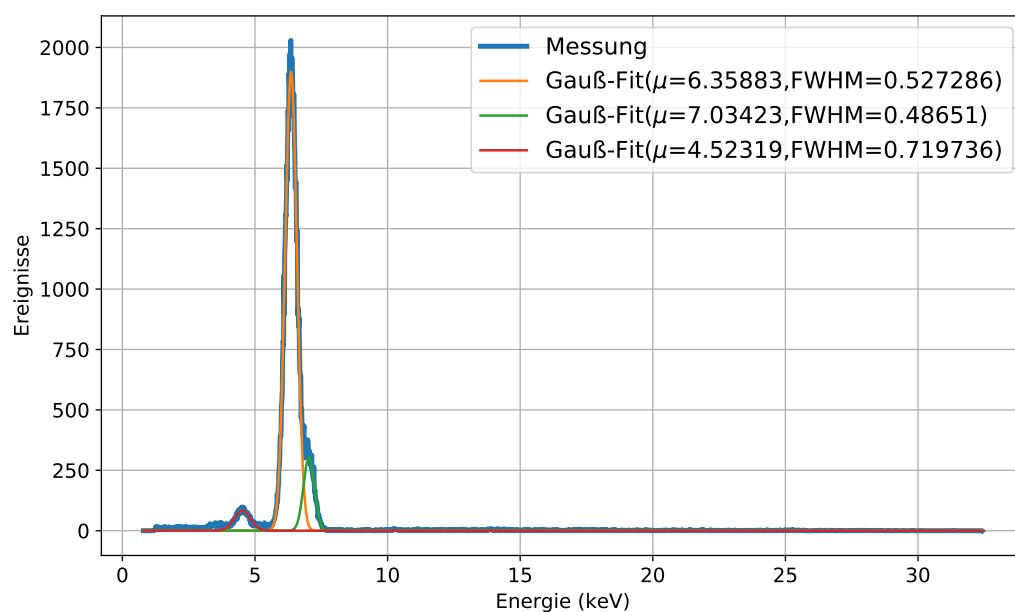


Abbildung 24: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 20.

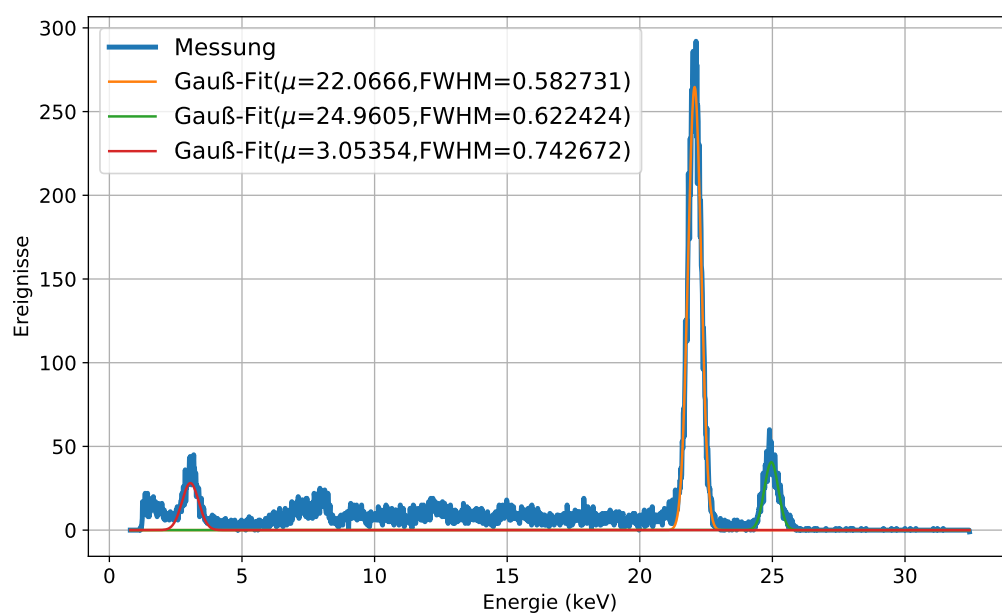


Abbildung 25: Röntgenfluoreszenzspektrum der Probe 21.