

Fortgeschrittenenpraktikum

Protokoll zur Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Gruppe 20
Jonas Lieb, 312136
Jan-Niklas Siekmann, 320781

RWTH Aachen

25. Februar 2015

Zusammenfassung

In diesem Versuch werden mehrere Metalle mithilfe von Alpha-Strahlung ionisiert. Die anschließende charakteristische Röntgenstrahlung wird gemessen und die Peak-Energien werden Elementen zugeordnet. Nach einer Kalibrierung eines Vielkanalanalysators mit bekannten Proben werden unbekannte Proben untersucht und Vermutungen über enthaltene chemische Elemente angestellt. Es wird unter anderem die Analyse der Daten besprochen und eine Methode zur Datenglättung diskutiert. Außerdem werden die erhaltenen Werte dazu verwendet, die Energieauflösung des verwendeten Halbleiterdetektors zu bestimmen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	4
1.1 Theorie	4
1.2 Benennungsschema	4
2 Durchführung	5
2.1 Aufbau	5
2.2 Einstellungen	6
2.2.1 Einstellung des Gains	6
3 Kalibration	7
3.1 Durchführung	7
3.2 Auswertung	7
3.2.1 Rohdaten	7
3.2.2 Fehler	7
3.2.3 Peakfindung	9
3.2.4 Erstellung der Kalibrationsgeraden	9
3.2.5 Vergleich der Peakhöhen	11
3.3 Ergebnis	11
4 Messung der unbekannten Proben	12
4.1 Durchführung	12
4.2 Auswertung	13
4.2.1 Rohdaten	13
4.2.2 Abzug der Leermessung und Kalibration der Werte	13
4.2.3 Peakfindung	15
4.2.4 Glättung durch einen Tiefpassfilter	15
4.3 Fazit	18
4.3.1 2-Cent-Münze	18
4.3.2 Kronkorken	18
4.3.3 Metallplatte	19
4.3.4 Zusammenfassung	19
4.3.5 Mögliche Erklärungen für zu geringe abgeschätzte Fehler . .	19

5 Energieauflösung	19
5.1 Theorie	19
5.2 Parameterfit	20
5.3 Ergebnisse und Vergleich	20
6 Zusammenfassung	21
6.1 Ergebnisse	21

1 Einleitung

Röntgenfluoreszenzspektroskopie ist eine Methode zur Identifikation unbekannter Proben. Dabei werden die zu untersuchenden Proben, meist Metalle oder andere dichte Festkörper, mit Alpha-Teilchen bestrahlt und dabei ionisiert. Bei der Rekombination entsteht Röntgenstrahlung, die man als verschiedene δ -Peaks messen kann. Die Menge der Peakenergien ist für jedes Element verschieden, daher wird diese Form der Strahlung auch *charakteristische Röntgenstrahlung* genannt.

Da bei diesem Verfahren, im Gegensatz zu anderen Spektroskopieverfahren, keine mechanische Veränderung der Probe durchgeführt werden muss, ist es sehr robust. Daher werden auf Mars-Rovern regelmäßig Alphapartikel-Röntgenspektrometer (*Alpha particle X-ray spectrometer, APXS*) eingesetzt. Die NASA Pathfinder-Mission setzte am 7. Juli 1997 einen Vorgänger des in diesen Versuch verwendeten Detektors erfolgreich auf dem Mars ein.⁴

1.1 Theorie

Die Alphaquelle dieses Versuches ist ^{241}Am (Americium). Dieses zerfällt mit einer Halbwertszeit von 432,2 Jahren zu ^{237}Np .² Dabei wird Alphastrahlung mit einer Energie von 5,484 MeV frei. Sie hat eine Reichweite von ca. 4 cm.¹

Beim Auftreffen auf die zu untersuchende Probe wird diese ionisiert. Das Alphateilchen (ein Heliumkern) entfernt dabei für gewöhnlich eines der inneren Elektronen. Energetisch höhere Elektronen aus Niveau E_2 nehmen den frei gewordenen Platz bei E_1 ein und emittieren dabei Röntgenstrahlung der Energie $E_2 - E_1$. Die Größenordnung dieser Röntgenstrahlung ist ca. 0 – 100 keV und ist stark abhängig von der Kernladungszahl Z des Materials.

Detektiert werden die Gamma-Quanten durch einen Halbleiterdetektor. In diesem erzeugen die Photonen ein Elektron-Loch-Paar. Durch die anliegende Spannung werden die Elektronen zur Anode und die Löcher zur Kathode bewegt, wo die Ladung gemessen wird. Solange das einfallende Photon innerhalb des Detektors vollkommen abgebremst wird ($E_\gamma < 60 \text{ keV}$), ist die gemessene Ladung proportional zur Energie des Photons. Daher kann nach Verstärkung des Signals die Ladungsmessung in eine Energiemessung umgesetzt werden.

1.2 Benennungsschema

Die Benennung der charakteristischen Spektrallinien folgt einem bestimmten Schema: wird das Elektron aus der innersten (K-)Schale entfernt, so entsteht eine *K-Linie*. Wenn es aus der 2. (L-)Schale entfernt wird, nennt man die resultierende Linie *L-Linie*. Zu dem lateinischen Buchstaben wird ein griechischer Buchstabe als Index angegeben, der die Energiedifferenz zwischen entferntem und nachrückendem Elektron wiedergibt: ein Übergang aus der L- in die K-Linie heißt K_α , aus

der M- in die K-Linie heißt K_β , und aus der M- in die L-Linie heißt L_α . Unter Umständen wird dazu noch ein weiterer Index aus einer arabischen Zahl angegeben. Dieser zeigt die Feinstrukturaufspaltung an. Zum Beispiel ergeben sich für das schwerste hier verwendete Element, Terbium, die Linien $K_{\alpha1}, K_{\alpha2}, K_{\beta1}, K_{\beta2}$.

2 Durchführung

2.1 Aufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 1 dargestellt. Er besteht im Wesentlichen aus einer ^{241}Am Alpha-Quelle, einer Probe und dem Messmodul AmpTek X-123 mit dem Halbleiterdetektor XR100CR.¹

Beim Aufbau zur Kalibration des Vielkanalanalysators ist die Americium-Quelle zusammen mit 6 verschiedenen Proben (Kupfer, Rubidium, Molybdän, Silber, Barium und Terbium) in einem abgeschlossenen Gehäuse angebracht. Die bestrahlte Probe kann mithilfe einer Drehscheibe ausgewählt werden. Die Röntgenstrahlen entweichen daraufhin durch ein Loch im Deckel, sodass sie extern detektiert werden können.

Zur Vermessung der unbekannten Proben wird ein offenerer Aufbau genutzt. Die Americium-Quelle bestrahlt die Probe in einem Winkel von ca. 45° . Da erwartet wird, dass die charakteristische Röntgenstrahlung isotrop emittiert wird, ist der Winkel des Detektors irrelevant. Auch der Abstand des Detektors von der Probe wird in diesem Versuch nicht vermessen, da nur die Energien und relativen Peakhöhen von Interesse sind. Um viele Ereignisse zu messen, wird der Detektor jedoch möglichst nah an die Probe gefahren, um den vermessenen Raumwinkel zu maximieren.

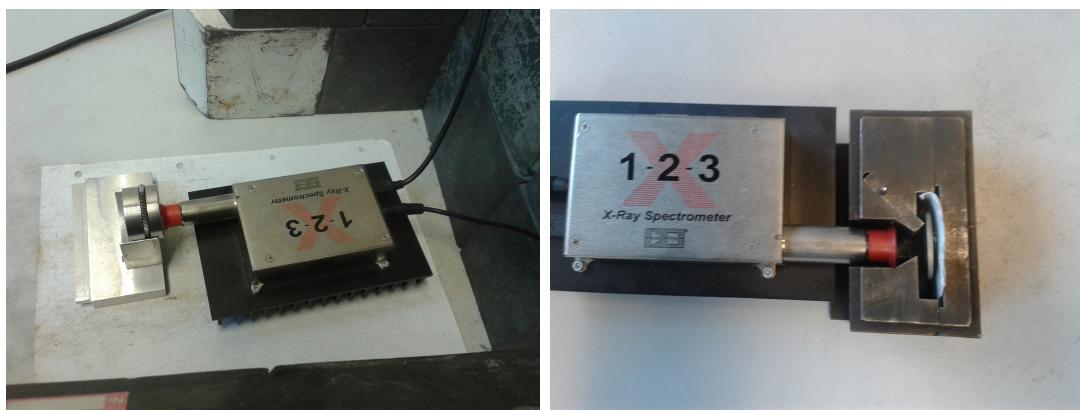


Abbildung 1: Versuchsaufbau: links: Kalibration, rechts: Vermessung der unbekannten Proben

Der verwendete Halbleiterdetektor ist ein Silizium-PIN Detektor der Marke AmpTek. Er besteht aus einer p-leitenden und einer n-leitenden Schicht, die durch eine

intrinsische Zone getrennt sind.¹ Zum Schutz des Berylliumfensters im Detektor ist dieser zusätzlich mit einer roten Plastikkappe abgedeckt.

Das AmpTek Messmodul beinhaltet neben dem Detektor ebenfalls einen Verstärker und einen Vielkanalanalysator (Multi-Channel-Analyzer, MCA), der gemessene Energien auf 4096 Kanäle aufteilt. Das Modul ist über die USB-Schnittstelle mit der Software „AmpTek ADMCA“ (siehe Abbildung 2) verbunden, die zur Einstellung des Spektrometers und zur Aufzeichnung der Daten dient. Diese werden im ASCII .mca-Format auf der Festplatte gespeichert und im Anschluss analysiert.

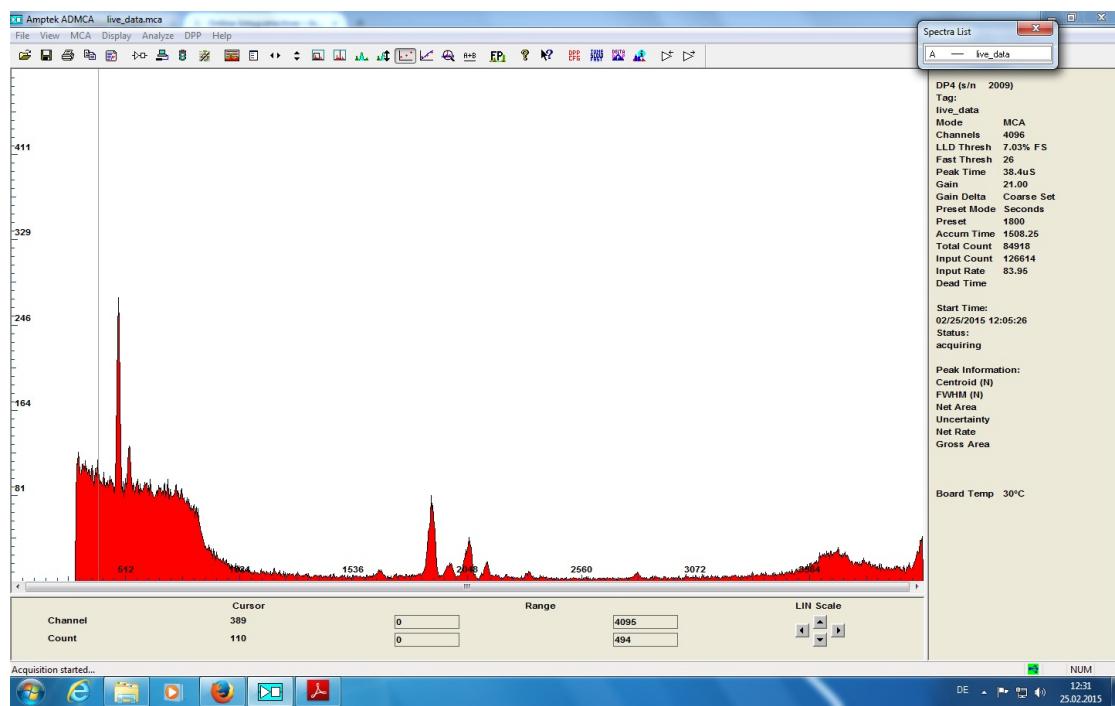


Abbildung 2: Screenshot der Amptek ADMCA-Software während der Datennahme

2.2 Einstellungen

Die meisten Einstellungen wurden auf den voreingestellten Werten belassen.

Die Messzeit betrug bei allen Messungen 15 min, nur die Leermessung wurde mit 30 min durchgeführt und daher mit dem Faktor 0.5 gewichtet.

2.2.1 Einstellung des Gains

Zum Einstellen des Verstärkungsfaktors (*Gain*) wurde dieser so angepasst, dass die 4096 Kanäle des MCA im Versuch ausgenutzt werden. Dafür wurde im Kalibrationsgehäuse „Terbium“ eingestellt und die K_{β} Linie beobachtet, welche die höchste

Element	Messdauer	Ereignisse
Cu	900 s	66127
Rb	900 s	247234
Mo	900 s	391887
Ag	900 s	393010
Ba	900 s	243171
Tb	900 s	213702

Tabelle 1: Anzahl der aufgenommenen Kalibrationsdaten

zu erwartende Energie darstellt. Die Verstärkung wurde so eingestellt, dass sich der K_β -Peak ganz rechts im Kanalspektrum befindet.

Die resultierende Einstellung ist ein grober Verstärkungsfaktor (*Coarse Gain*) von $21\times$ und eine Feineinstellung (*Fine Gain*) von 1.000.

3 Kalibration

3.1 Durchführung

Zur Kalibration wurden die bekannten Proben Kupfer, Rubidium, Molybdän, Silber, Barium und Terbium vermessen. Nacheinander wurden diese auf der Drehscheibe ausgewählt und vor den Detektor gestellt. Pro Element wurde eine Messung von 15 Minuten aufgezeichnet. Mithilfe dieser Messdaten und Literaturwerte können in der Auswertung bestimmten Kanälen Energien zugeordnet werden. An die gesamten Daten kann eine Kalibrationsgerade angepasst werden, sodass die Kanal-Energiezuordnung für den zweiten Versuchsteil bestimmt ist.

3.2 Auswertung

3.2.1 Rohdaten

Die Anzahl der pro Element gemessenen Ereignisse befinden sich in Tabelle 1. Da die Daten unverändert gefiltert werden, sind die Rohdaten hier nicht explizit abgebildet, sie sind jedoch in Abbildung 3 als schwarze Linien zu sehen. Deutlich zu erkennen sind hierbei die K_α und K_β Peaks. Bei Elementen mit höherer Kernladungszahl, z.B. Barium und Terbium, ist zudem die Feinstrukturaufspaltung sichtbar.

3.2.2 Fehler

Für die Fehler auf die Anzahl der registrierten Ereignisse pro Kanal N wird die Näherung $\sigma_N = \sqrt{N + 1}$ verwendet. Diese stellt für kleine N eine gute Näherung

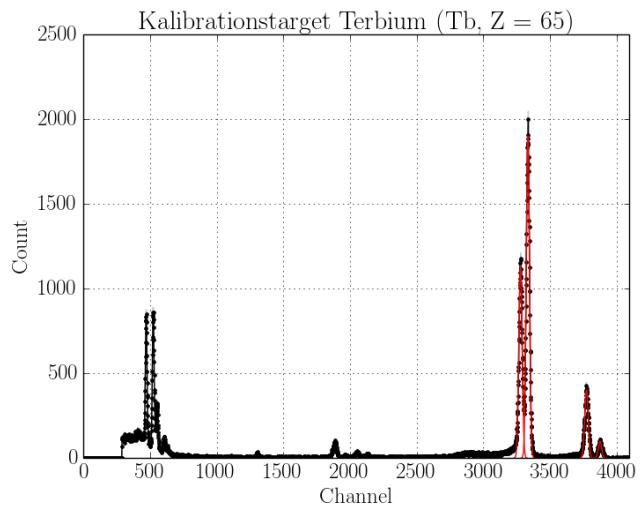
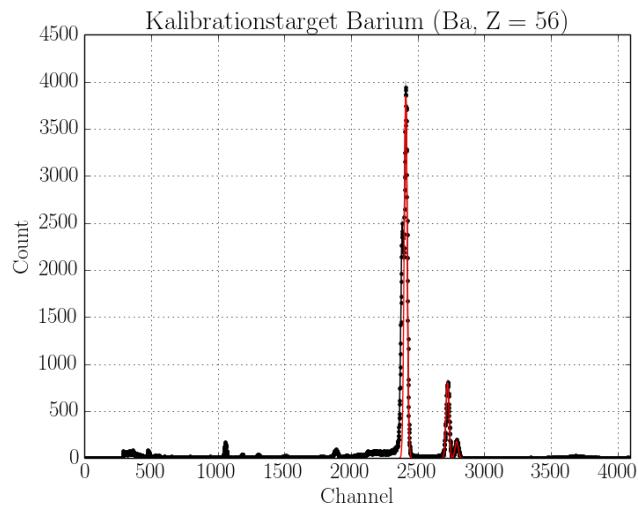
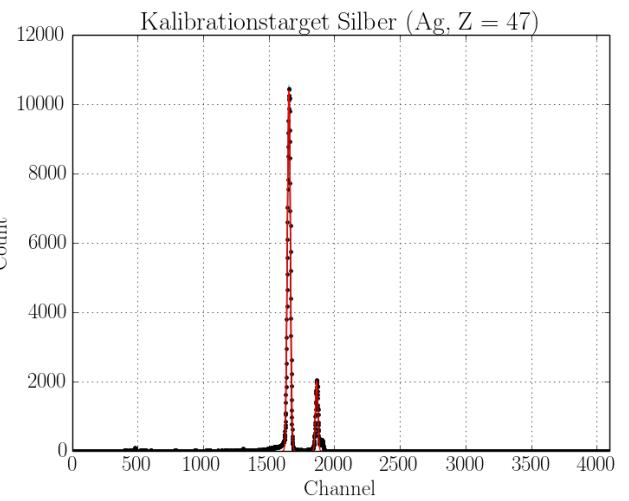
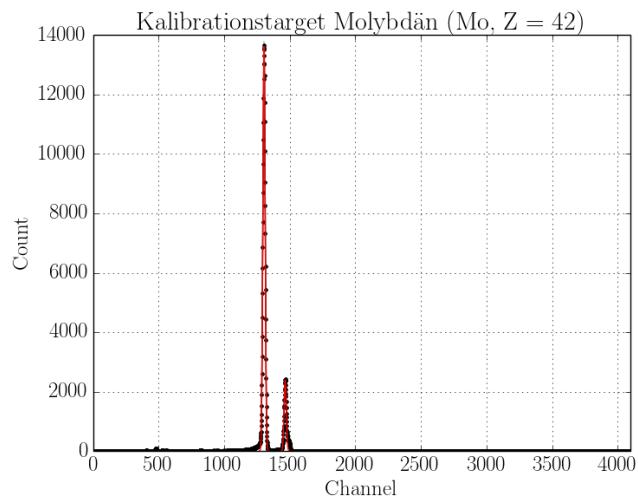
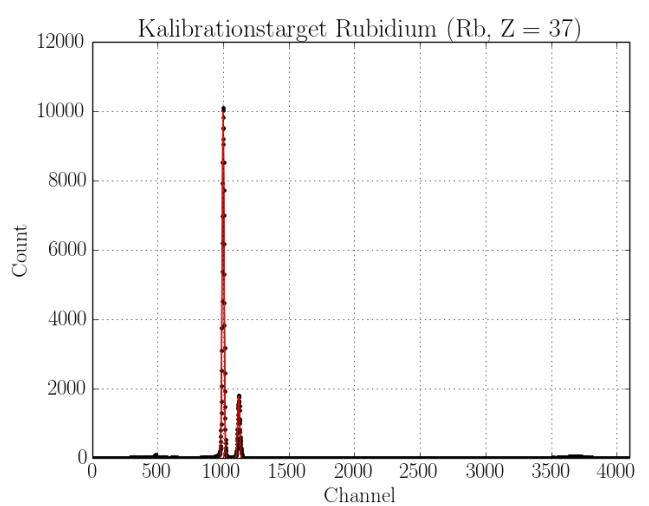
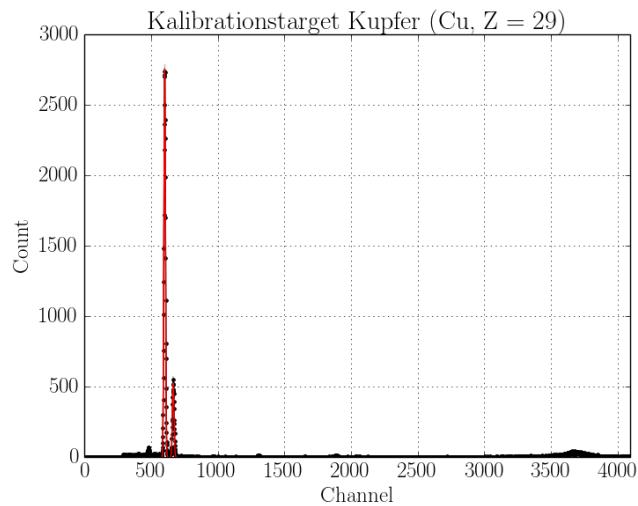


Abbildung 3: Daten der Kalibration

der unsymmetrischen Poisson-Konfidenzintervalle da und geht für $N \gg 1$ in die in der Teilchenphysik übliche Näherung $\sigma_N \approx \sqrt{N}$ über.

Aufgrund der großen Anzahl an Datenpunkten ist die Darstellung der Daten mit konventionellen Fehlerbalken sehr unübersichtlich. Daher wird der 1σ Fehler als graues Band um die Daten angezeigt und auch zwischen den Daten linear interpoliert.

3.2.3 Peakfindung

Zur Peakfindung wird ein Algorithmus aus mehreren Schritten verwendet: Zunächst wird die ungefähre Position x_0 und Breite Δx_0 eines Peaks manuell aus dem Plot abgelesen und dem verarbeitenden Programm mitgeteilt. Dieses sucht um die angegebene Position nach einem Maximum x_{\max} . Die Daten werden danach auf den Bereich $(x_{\max} - \Delta x, x_{\max} + \Delta x)$ beschränkt. In den beschränkten Daten wird eine Anpassung durch die Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt. Die anzupassende Funktion ist die Gaußkurve:

$$f(x) = Ae^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Danach wird $x_{\max} = \mu$ und $\Delta x = \sigma$ gesetzt, die Daten werden erneut eingeschränkt (ausgehend von den Originaldaten) und gefititet. Dieser Vorgang wird 5 Mal wiederholt.

Dadurch, dass nur eine recht kleine Umgebung von $\pm 1\sigma$ für die Anpassung verwendet wird, ist diese Methode auch auf Mehrfach-Peaks anwendbar, die sich nicht zu sehr überlappen (Bedingung $|\mu_1 - \mu_2| > \sigma_1 + \sigma_2$). Diese Methode wird einem Fit von einer zusammengesetzten Funktion aus zwei Gaußkurven bevorzugt, da sie aufgrund weniger freier Parameter numerisch stabiler ist. Die Beschränkung macht es jedoch unmöglich, die beiden Feinstrukturaufspaltungen des Barium K_{α} Peaks einzeln anzupassen, weshalb hier nur der höhere Peak (mit höherer Energie) erwähnt wird.

Beispiele für angepasste Gaußkurven sind in Abbildung 4 zu sehen, die Fitergebnisse befinden sich in Tabelle 2.

Die Fehler auf die Ergebnisse $\sigma_{x_{\max}}, \sigma_{\Delta x}$ werden der Fitroutine entnommen, in diesem Fall der zurückgegebenen Kovarianzmatrix der Funktion `scipy.optimize.curve_fit` aus dem Python Paket „SciPy“, welches die Fortran-Bibliothek „MINPACK“ aus Python erreichbar macht.

Die χ^2/ndf Werte von ca. 1 zeigen, dass die Anpassungsmethode innerhalb der Fehler gerechtfertigt ist.

3.2.4 Erstellung der Kalibrationsgeraden

Die gemessenen Peaks werden nun manuell den Literaturwerten zugeordnet. Dabei werden die gefundenen Peaks mit den Literaturwerten es Buches „Atomdaten“⁵

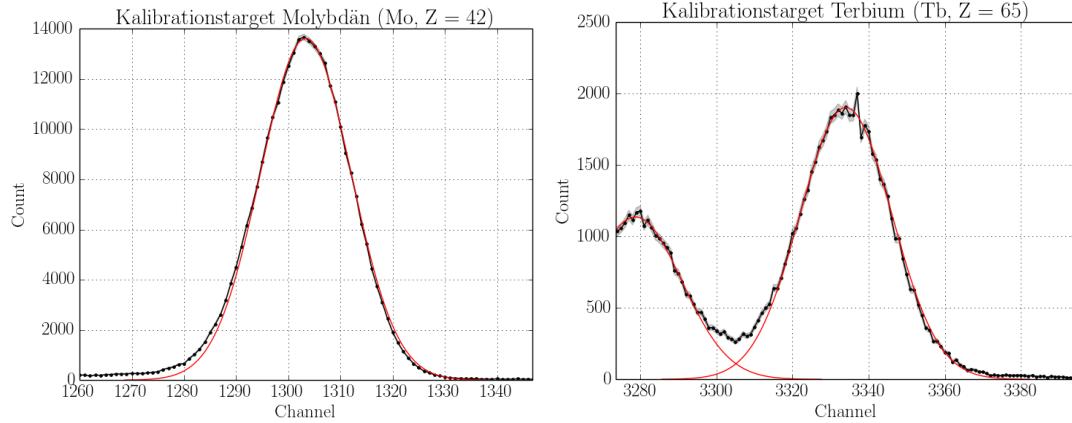


Abbildung 4: Beispiele für den Gauß-Fit

El.	Höhe	Channel x_{\max}	Breite Δx	χ^2/ndf	Linie	Energie
Cu	$2758 \pm 28_{\text{stat}}$	$601.34 \pm 0.12_{\text{stat}}$	$5.74 \pm 0.20_{\text{stat}}$	0.69	K_α	8.05 keV
	$526 \pm 11_{\text{stat}}$	$665.45 \pm 0.21_{\text{stat}}$	$6.05 \pm 0.35_{\text{stat}}$	1.01	K_β	8.90 keV
Rb	$10012 \pm 54_{\text{stat}}$	$999.009 \pm 0.095_{\text{stat}}$	$7.11 \pm 0.16_{\text{stat}}$	0.34	K_α	13.39 keV
	$1778 \pm 18_{\text{stat}}$	$1117.47 \pm 0.16_{\text{stat}}$	$7.75 \pm 0.26_{\text{stat}}$	0.59	K_β	14.96 keV
Mo	$13614 \pm 57_{\text{stat}}$	$1303.347 \pm 0.086_{\text{stat}}$	$8.68 \pm 0.15_{\text{stat}}$	0.33	K_α	17.48 keV
	$2392 \pm 20_{\text{stat}}$	$1464.81 \pm 0.12_{\text{stat}}$	$8.43 \pm 0.22_{\text{stat}}$	0.46	K_β	19.61 keV
Ag	$10398 \pm 39_{\text{stat}}$	$1653.427 \pm 0.090_{\text{stat}}$	$11.60 \pm 0.16_{\text{stat}}$	1.22	K_α	22.16 keV
	$2021 \pm 18_{\text{stat}}$	$1865.12 \pm 0.13_{\text{stat}}$	$8.97 \pm 0.23_{\text{stat}}$	0.59	K_β	24.94 keV
Ba	$3848 \pm 22_{\text{stat}}$	$2410.00 \pm 0.11_{\text{stat}}$	$11.55 \pm 0.20_{\text{stat}}$	1.48	$K_{\alpha 1}$	32.19 keV
	$803.3 \pm 9.6_{\text{stat}}$	$2723.58 \pm 0.19_{\text{stat}}$	$11.12 \pm 0.36_{\text{stat}}$	0.51	$K_{\beta 1}$	36.38 keV
	$179.2 \pm 4.2_{\text{stat}}$	$2791.80 \pm 0.40_{\text{stat}}$	$11.90 \pm 0.71_{\text{stat}}$	0.58	$K_{\beta 2}$	37.26 keV
Tb	$1136 \pm 11_{\text{stat}}$	$3278.70 \pm 0.18_{\text{stat}}$	$12.22 \pm 0.32_{\text{stat}}$	0.63	$K_{\alpha 1}$	43.74 keV
	$1903 \pm 14_{\text{stat}}$	$3334.04 \pm 0.13_{\text{stat}}$	$12.08 \pm 0.24_{\text{stat}}$	1.10	$K_{\alpha 2}$	44.48 keV
	$402.1 \pm 6.1_{\text{stat}}$	$3773.82 \pm 0.28_{\text{stat}}$	$13.13 \pm 0.52_{\text{stat}}$	0.98	$K_{\beta 1}$	50.38 keV
	$98.3 \pm 3.2_{\text{stat}}$	$3875.23 \pm 0.51_{\text{stat}}$	$12.02 \pm 0.96_{\text{stat}}$	0.89	$K_{\beta 2}$	51.72 keV

Tabelle 2: Peak-Werte der Kalibrationsmessung

verglichen. Die angenommenen Energien sind in der letzten Spalte von Tabelle 2 aufgetragen.

Durch das Auftragen der zugeordneten Energie gegen den Kanal des Peaks kann eine Kalibrationsgerade (Abbildung 5) gebildet werden. Dabei werden die Fehler auf die Gauß-Peaks $\sigma_{x_{\max}}$ und ein Fehler von 0.01 keV für die Energie benutzt. Letzterer ist eine manuelle Abschätzung über die Identifikationsgüte, da u.U. Feinstrukturaufspaltungen nicht genau identifiziert werden können. Diese Fehler werden auf die Fehler der Parameter der Geraden fortgepflanzt.

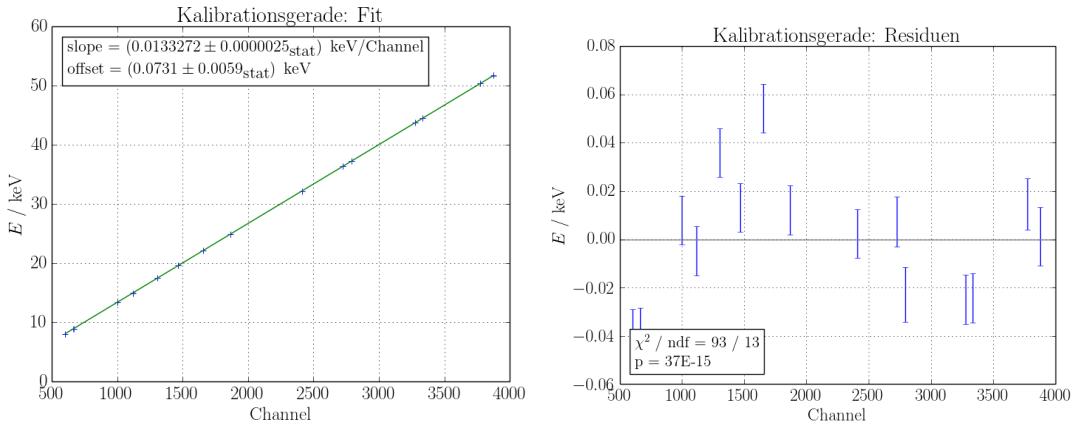


Abbildung 5: Kalibrationsgerade

3.2.5 Vergleich der Peakhöhen

Die Kalibration bietet außerdem die Gelegenheit, Peakhöhen mit Literaturwerten zu vergleichen. Dabei zeigt sich im Vergleich mit „Atomdaten“,⁵ dass die Verhältnisse meist sehr gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Eine Ausnahme bildet der K_β -Peak von Kupfer, der in diesem Versuch ca. 3 Mal intensiver war als erwartet. Dies könnte natürlich auch von einem 3 Mal schwächeren K_α -Peak stammen.

3.3 Ergebnis

Mithilfe bekannter Proben und Energiewerte kann eine Zuordnung zwischen Kanal und Energie hergestellt werden. Diese ist hauptsächlich abhängig vom gewählten Verstärkungsfaktor. Die in diesem Versuch verwendeten Einstellungen führen zu einer Einteilung von

$$(13.3272 \pm 0.0025_{\text{stat}}) \text{ eV/Kanal}$$

wobei der erste Kanal die Energie

$$(73.1 \pm 5.9_{\text{stat}}) \text{ eV}$$

Element	Peak	Relative Höhe	Literaturwert
Cu	K_α	100 %	100%
	K_β	(19.07 \pm 0.43 _{stat}) %	6.21%
Rb	K_α	100 %	100%
	K_β	(17.76 \pm 0.21 _{stat}) %	14.5%
Mo	K_α	100 %	100%
	K_β	(17.57 \pm 0.17 _{stat}) %	15.9%
Ag	K_α	100 %	100%
	K_β	(19.44 \pm 0.19 _{stat}) %	16.9%
Ba	$K_{\alpha 1}$	100 %	100%
	$K_{\beta 1}$	(20.88 \pm 0.28 _{stat}) %	18.5%
	$K_{\beta 2}$	(4.66 \pm 0.11 _{stat}) %	3.87%
Tb	$K_{\alpha 1}$	100 %	100%
	$K_{\alpha 2}$	(167.4 \pm 2.0 _{stat}) %	179%
	$K_{\beta 1}$	(35.38 \pm 0.64 _{stat}) %	35.5%
	$K_{\beta 2}$	(8.65 \pm 0.29 _{stat}) %	7.80%

Tabelle 3: Relative Peakhöhen (I/I_{K_α}); Vergleich mit Literaturwert⁵

besitzt. Diese Werte werden im Folgenden verwendet werden und ihre Fehler als systematische Fehler fortgepflanzt.

4 Messung der unbekannten Proben

4.1 Durchführung

Im 2. Versuchsteil wurden einige unbekannte Materialien spektroskopiert. Sie wurden dafür nacheinander auf einem Stück Pappe montiert und in eine Halterung gesteckt. Im Winkel von ca. 45° strahlte die Americium-Alpha-Quelle auf die aktuelle Probe, sodass charakteristische Röntgenstrahlung austrat und mit dem Halbleiterdetektor gemessen werden konnte. Den Peaks wird nun mithilfe der Kalibration aus dem ersten Versuchsteil eine Energie zugeordnet, sodass die chemische Zusammensetzung bestimmt werden kann.

Als unbekannte Materialien wurden eine 2-Cent-Münze (Euro), ein Kronkorken der Marke „Orangina“, eine gelbliche Metallplatte, eine sehr leichte Münze mit der Aufschrift „10“ und ein Satz Bleistiftminen verwendet. Die Messung der letzteren beiden Gegenstände erwies sich jedoch als erfolglos, da nach manueller Inspektion hier das Hintergrundrauschen deutlich dominierte. Deshalb werden nur die 2-Cent-Münze, der Kronkorken und die Metallplatte analysiert.

Da in diesem Aufbau neben der eigentlichen Probe auch das Metallgehäuse bestrahlt wurde, wird eine 30-minütige Leermessung abgezogen, bei der sich im Messaufbau ausschließlich ein Stück Pappe befand.



Abbildung 6: Proben: 2-Cent-Münze, Kronkorken, Metallplatte

4.2 Auswertung

4.2.1 Rohdaten

Die Rohdaten der Messung befinden sich in Abbildung 8, jeweils auf der linken Seite. Deutlich erkennbar ist der gemeinsame Hintergrund, der auch in der Leermessung (Abbildung 7) erscheint. Er besteht aus einem Kontinuum am unteren Ende des Spektrums (bis 10 keV), einem Peak bei ca. 6.5 keV, einigen Peaks bei ca. 25 bis 28 keV, und einem Peak bei ca. 49 keV. Die Anzahl der registrierten Ereignisse pro Probe (Tabelle 4) zeigt, dass sehr viele Ereignisse dem Untergrund zuzuschreiben sind, und nach Abzug der Leermessung nur ca. 15 % übrig bleiben.

Es ist bisher nicht gelungen, eine eindeutige Zuordnung der Hintergrundpeaks zu im Versuchsaufbau verwendeten Materialien durchzuführen, weder Americium noch Blei entsprechen dieser Signatur.⁶

Element	Messdauer	Ereignisse	korrigiert	Anteil
Leermessung	1800 s	101152	-	-
2-Cent-Münze	900 s	60343	9767	16.2 %
Kronkorken	900 s	55197	4621	8.4 %
Metallplatte	900 s	56837	6261	11.0 %

Tabelle 4: Anzahl der aufgenommenen Kalibrationsdaten

4.2.2 Abzug der Leermessung und Kalibration der Werte

Als erster Schritt der Analyse wird die Leermessung von den Rohdaten subtrahiert. Da die Leermessung doppelt so lang wie die Bestimmungsmessung durchgeführt wurde, wird sie vorher mit dem Faktor 0.5 gewichtet:

$$N' = N - 0.5 \cdot N_{\text{leer}}$$

$$\sigma_N = \sqrt{N + 1}, \sigma_{N_{\text{leer}}} = \sqrt{N_{\text{leer}} + 1} \Rightarrow \sigma_{N'} = \sqrt{N + 0.25N_{\text{leer}} + 1.25}$$

Zu beachten ist, dass nun die statistische Unsicherheit der Bestimmungsmessung mit der statistischen Unsicherheit der Leermessung kombiniert wird, damit die

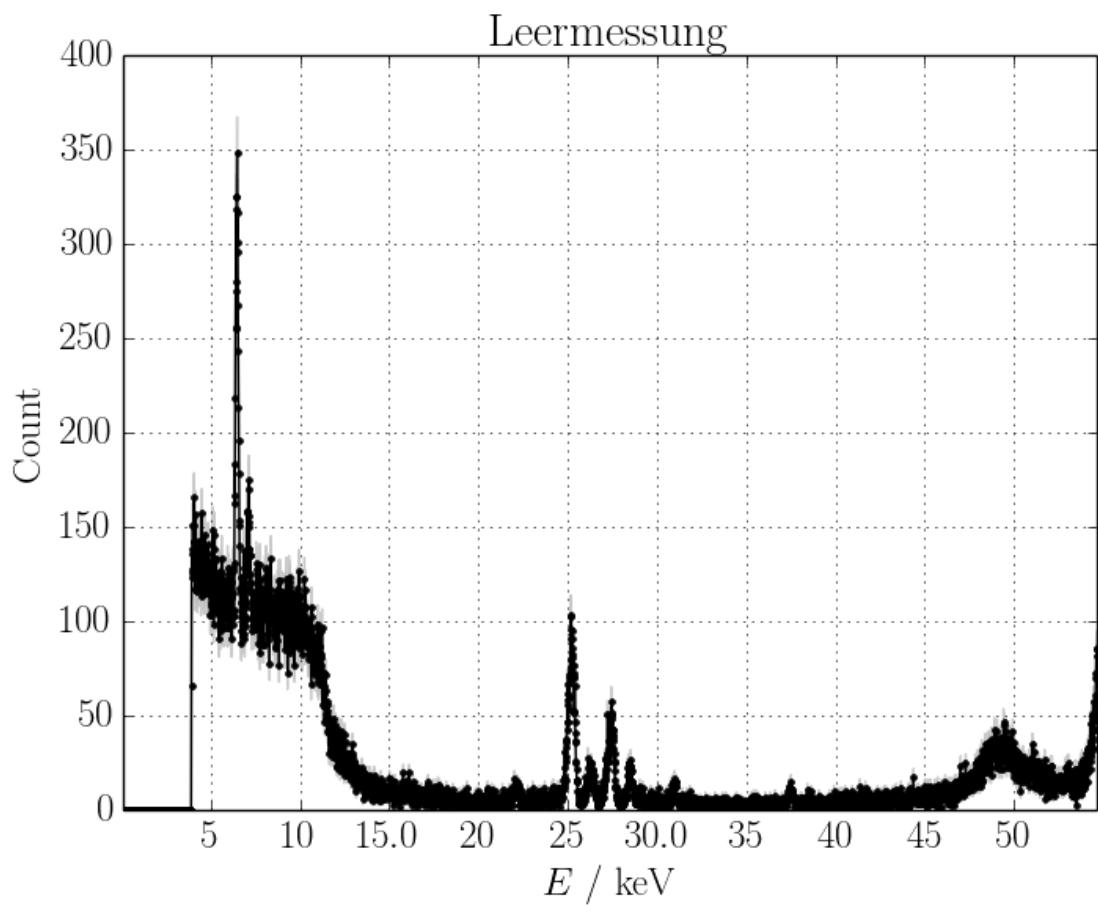


Abbildung 7: Leermessung, wird im folgenden von den Rohdaten abgezogen

Anpassung beide Fehler berücksichtigt. Daher fließt die Unsicherheit der Leermessung in diese Auswertung nicht als systematischer, sondern als statistischer Fehler ein.

Anschließend wird die horizontale Achse mithilfe der Kalibrationsgeraden von Kanalwerten auf Energiewerte übersetzt. Dabei wird der im vorherigen Versuchsteil gewonnene Zusammenhang zwischen Energie und Kanal verwendet, die Fehler auf die Gerade fließen als systematischer Fehler in die Bestimmung der Peak-Energien und Peak-Breiten ein.

4.2.3 Peakfindung

Die Peakfindung wurde analog zur in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt: am um die Leermessung reduzierten Signal wurden manuell die Startwerte $x_0, \Delta x_0$ abgelesen. Daraufhin wurde wieder iterativ in 5 Durchgängen eine Gaußkurve an die 1σ -Umgebung gefittet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Probe	Höhe	Energie E_{\max}	Breite ΔE
2-Cent-Münze	$565 \pm 12_{\text{stat}}$ $84.3 \pm 5.7_{\text{stat}}$	$(8.0826 \pm 0.0028_{\text{stat}} \pm 0.0061_{\text{sys}}) \text{ keV}$ $(8.9357 \pm 0.0081_{\text{stat}} \pm 0.0061_{\text{sys}}) \text{ keV}$	$(0.0735 \pm 0.0048_{\text{stat}}) \text{ keV}$ $(0.081 \pm 0.013_{\text{stat}}) \text{ keV}$
Kronkorken	$217 \pm 10_{\text{stat}}$ $33.1 \pm 5.1_{\text{stat}}$	$(6.4570 \pm 0.0052_{\text{stat}} \pm 0.0060_{\text{sys}}) \text{ keV}$ $(7.094 \pm 0.022_{\text{stat}} \pm 0.006_{\text{sys}}) \text{ keV}$	$(0.0694 \pm 0.0083_{\text{stat}}) \text{ keV}$ $(0.098 \pm 0.042_{\text{stat}}) \text{ keV}$
Metallplatte	$242.0 \pm 8.2_{\text{stat}}$ $138.0 \pm 6.0_{\text{stat}}$	$(8.0921 \pm 0.0048_{\text{stat}} \pm 0.0061_{\text{sys}}) \text{ keV}$ $(8.6700 \pm 0.0060_{\text{stat}} \pm 0.0061_{\text{sys}}) \text{ keV}$	$(0.0833 \pm 0.0083_{\text{stat}}) \text{ keV}$ $(0.095 \pm 0.010_{\text{stat}}) \text{ keV}$

Tabelle 5: Messergebnisse der unbekannten Proben

4.2.4 Glättung durch einen Tiefpassfilter

Eine optionale Methode, vor der Anpassung Rauschen zu entfernen, ist ein Tiefpassfilter. Dafür werden die Rohdaten zuerst fouriertransformiert, um die Signalstärke in Abhängigkeit einer Frequenz zu bekommen. Die Koeffizienten der fouriertransformierten Funktion $f(k)$ werden nun mit einer Stufenfunktion gefiltert:

$$f'_{k_{\max}}(k) = \begin{cases} f(k) & k < k_{\max} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Daraufhin wird die inverse Fouriertransformation gebildet, um ein geglättetes Signal zu erhalten.

Zur Abschätzung der Frequenz k_{\max} , die die höchste Frequenz des erwarteten Signals darstellt, wird ein generiertes Signal benutzt:

$$f(x) = 2765e^{-\frac{x-601}{2*5.7^2}} + 528e^{-\frac{x-665}{2*6.0^2}}$$

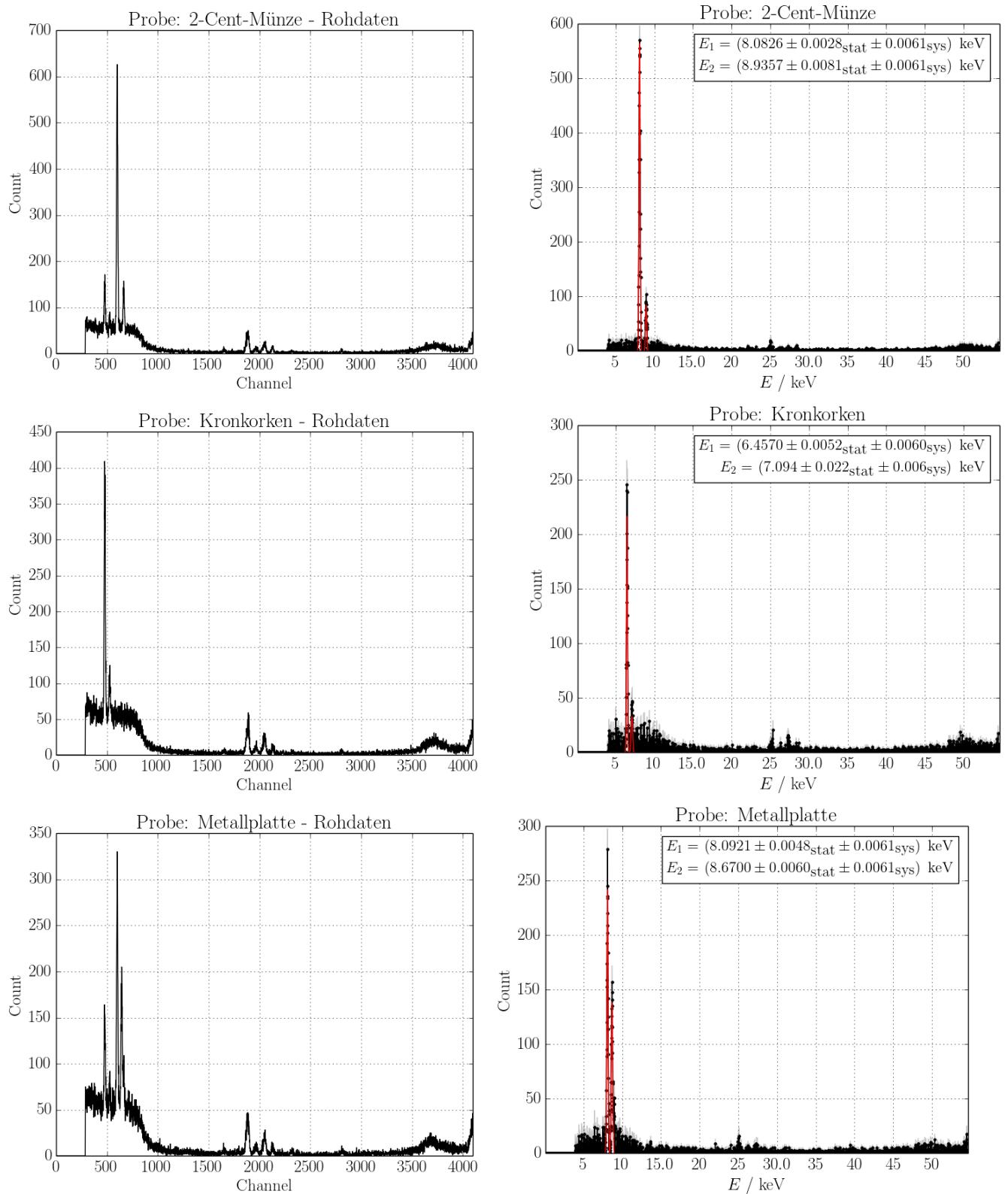


Abbildung 8: Messdaten der Proben, vor und nach Aufbereitung der Daten (Berechnung der Fehler, Abzug der Leermessung, Peakfinding)

Dieses Signal ist angelehnt an die Peaks der Kalibrationsmessung von Kupfer. Es eignet sich für die obere Abschätzung der Grenzfrequenz, da die Peaks sehr scharf sind (d.h. breit im Frequenzraum). In Abbildung 9 sind das Signal und die Fouriertransformierte geplottet. Die vertikale Linie stellt die nun gewählte Abschnittsfrequenz k_{\max} dar. Diese beträgt in dieser Darstellung $k_{\max} = 0.1$.

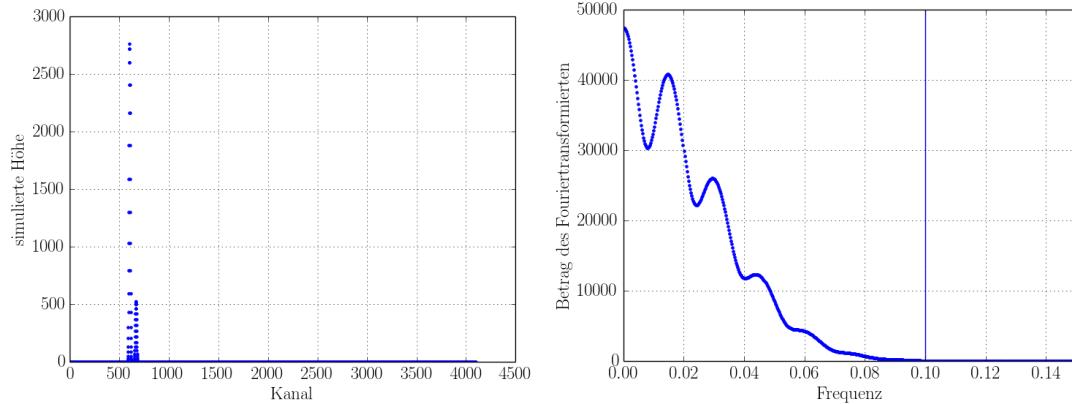


Abbildung 9: Simulierte Signal und dessen Fouriertransformierte

Wendet man nun diesen Filter auf die Messdaten an (Abbildung 6), so werden diese zwar geglättet, aber die Fehlerfortpflanzung wird deutlich komplizierter. Außerdem werden die Peakhöhen verfälscht, die Peaks nach der Glättung sind deutlich niedriger als vorher.

Da die Glättung der Werte insgesamt keine deutliche Verbesserung der Messergebnisse bewirkt (siehe Tabelle 6), wird sie daher ausgelassen.

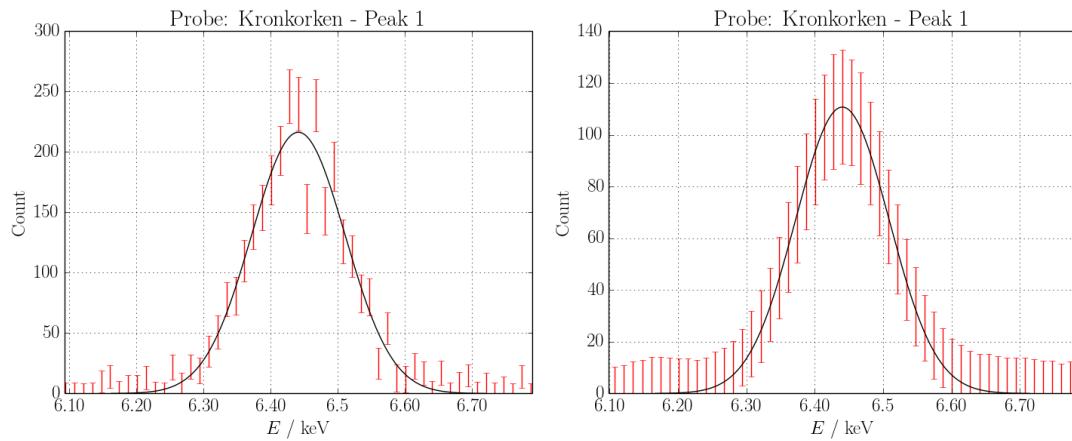


Abbildung 10: Beispieldaten (1. Peak der Messung des Kronkorkens) ohne und mit Glättung, man beachte die unterschiedliche Skalierung der vertikalen Achse

Probe	ohne Glättung			mit Glättung		
	Höhe	Breite	χ^2/ndf	Höhe	Breite	χ^2/ndf
2-Cent-Münze	601	5.51	1.1	601	5.60	0.00090
	665	6.04	1.3	665	6.06	0.0019
Kronkorken	479	5.21	2.4	479	5.13	0.000048
	527	7.32	1.5	528	7.28	0.011
Metallplatte	602	6.25	0.92	602	6.19	0.0054
	645	7.11	1.1	645	6.77	0.0035

Tabelle 6: Vergleich der Peaks ohne und mit Glättung (Positionen und Breiten sind in Kanälen angegeben)

4.3 Fazit

4.3.1 2-Cent-Münze

Die 2-Cent-Münze weißt Peaks bei ca. 8.08 keV und 8.94 keV auf. Diese könnten zu der K_α und K_β Linie bei 8.05 keV und 8.90 keV von Kupfer⁵ korrespondieren. Allerdings befinden sich die Literaturwerte viele Standardabweichungen von den gemessenen Peaks entfernt, daher könnten auch andere Elemente in Betracht gezogen werden. Die Europäische Zentralbank gibt an, dass ein 2-Cent-Stück aus einem mit Kupfer ummantelten Eisenkern besteht.⁷ Die charakteristischen Linien von Eisen liegen bei $E_{K_\alpha} = 6.40 \text{ keV}$ und $E_{K_\beta} = 7.06 \text{ keV}$ ⁶ und sind im Spektrum nicht zu erkennen, weil der Kupfermantel die Alpha-Strahlung vollständig absorbiert.

4.3.2 Kronkorken

Der Kronkorken der Marke „Orangina“ zeigt Peaks bei 6.46 keV und 7.09 keV. Kornkorken sind i.d.R. gefertigt aus Weißblech, welches wiederum aus Stahl mit einer Zinnumhüllung besteht. Daher liegt es nahe, die Peaks mit denen von Zinn und Eisen zu vergleichen. Zinn ist ein sehr schweres Element und besitzt K-Linien bei 25 und 28 keV und L-Linien bei 3 – 4 keV.⁶ Dort wurde keine Spektrallinie beobachtet, daher ist der Zinn-Anteil vermutlich gering. Eine Übereinstimmung findet sich allerdings mit der K_α - und K_β -Linie von Eisen, die bei $E_{K_\alpha} = 6.40 \text{ keV}$ und $E_{K_\beta} = 7.06 \text{ keV}$ liegen. Daher besteht die Oberfläche des Kronkorkens vermutlich zu großen Teilen aus Eisen. Dies deckt sich auch mit einer Beobachtung während des Versuches, dass der Kronkorken ferromagnetisch zu sein scheint.

Erneut sind die bestimmten Fehler auf die Peakwerte allerdings viel zu gering, um die Literaturwerte von Eisen innerhalb weniger Standardabweichungen zu enthalten.

4.3.3 Metallplatte

Die gelbliche Metallplatte besitzt Peaks bei 8.09 keV und 8.67 keV. Erneut ist das wahrscheinlichste Element für die erste Linie Kupfer, mit $E_{K_\alpha} = 8.05$ keV. Aufgrund der Farbe liegt es nahe, dass sich die Metallplatte aus Messing zusammensetzt. Messing ist eine Kupfer-Zink-Legierung. Die K_α -Linie von Zink liegt bei 8.64 keV und könnte mit dem zweiten gemessenen Peak übereinstimmen. Eine weiter Möglichkeit ist die K_β -Linie von Kupfer bei 8.90 keV.

4.3.4 Zusammenfassung

Mithilfe der Röntgenspektroskopie konnten Vermutungen über die Zusammensetzung der unbekannten Proben aufgestellt werden. Die Fehler auf die Energiewerte wurden jedoch deutlich unterschätzt (siehe nächster Abschnitt), weshalb jegliche Vermutungen rein spekulativ.

4.3.5 Mögliche Erklärungen für zu geringe abgeschätzte Fehler

Als Ursache für die zu kleinen Fehler ist vermutlich der Peakfinding-Algorithmus zu nennen. Dieser berücksichtigt nur einen kleinen Ausschnitt der Daten. Außerdem wurden die Fehler auf die Werte aus der Fitroutine übernommen, welche jedoch eigentlich nur die Qualität der Anpassung wiedergeben. Durch die Kalibrierung wird dieser Effekt verstärkt, da auch dort der Fehler auf die Spitzen-Kanalwerte unterschätzt wurde und damit der Fehler auf die Parameter der Kalibrationsgeraden zu gering ausfielen.

5 Energieauflösung

5.1 Theorie

Die Breite der Peaks kann aus der begrenzten Energieauflösung des Detektors stammen. Die Energieauflösung eines Halbleiterdetektors beschreibt man gewöhnlicherweise mit folgenden zwei Termen:

1. konstanter Term: dieser kommt von Fehlern mit konstanter Verteilung, wie z.B. durch elektrisches Rauschen. Rauschen:

$$\sigma_E = \text{konst} =: a$$

2. Poisson-Term: Ein in den Detektor einfallendes Photon der Energie E erzeugt N Elektronen-Loch-Paare, wobei $N \propto E$. Diese Elektronen-Loch-Paare werden an den Elektroden gezählt, die Anzahl pro Zeitintervall ist daher poissonverteilt. Da viele Elektronen gezählt werden ($N \gg 1$) ergibt sich

$$\sigma_E \propto \sigma_N = \sqrt{N} \propto \sqrt{E} \Rightarrow \sigma_E \propto \sqrt{E} =: b\sqrt{E}$$

Diese Terme werden quadratisch addiert, die Proportionalitäten werden durch die Parameter a und b ausgedrückt:

$$\sigma_E^2 := (a)^2 + (b\sqrt{E})^2 = a^2 + b^2 E$$

5.2 Parameterfit

Die Schätzung der Parameter erfolgt wieder durch eine Geradenanpassung. Aufgetragen sind diesmal Δ_E^2 gegen E_{\max} , zur besseren Konvergenz der Parameter wird $a_0 = a^2$, $a_1 = b^2$ definiert. Aus dem Ergebnis werden die ursprünglichen Werte a und b samt ihrer Fehler mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung berechnet (Tabelle 7).

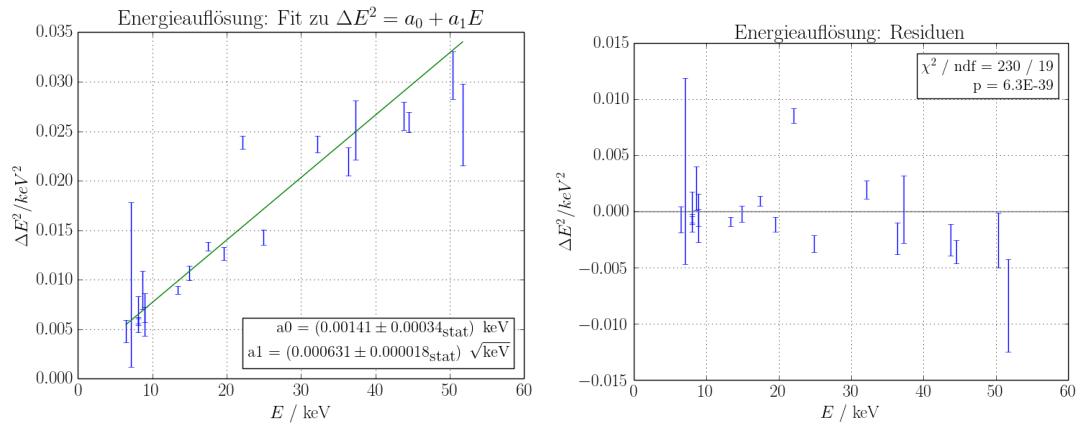


Abbildung 11: Parameteranpassung für die Energieauflösung

Parameter	Wert
a_0	$(0.00141 \pm 0.00034_{\text{stat}}) \text{ keV}^2$
a_1	$(0.000631 \pm 0.000018_{\text{stat}}) \text{ keV}$
a	$(0.0376 \pm 0.0046_{\text{stat}}) \text{ keV}$
b	$(0.02511 \pm 0.00036_{\text{stat}}) \sqrt{\text{keV}}$

Tabelle 7: Anpassungsergebnisse der Energieauflösung

5.3 Ergebnisse und Vergleich

In Tabelle 8 sind zurückgerechnete Werte für die Auflösung und die Peakbreite (FWHM - Full Width Half Maximum) aufgelistet. Diese können nun mit dem Datenblatt des Detektormoduls verglichen werden. Der Hersteller „AmpTek“ gibt auf seiner Webseite³ eine typische Peakbreite (FWHM) von 145 – 260 keV bei einer Energie von 5.9 keV an. Die in diesem Versuch gemessenen Daten befinden sich in einem anderen Messbereich (bis zu 60 keV) und besitzen eine Peakbreite von 208 – 480 keV), die Auflösung ist also etwas niedriger als vom Hersteller (für niedrige Energien) angegeben.

Energie E	Auflösung σ	Relative Auflösung σ/E	FWHM $2\sqrt{2 \ln 2}\sigma$
10 keV	88 eV	0.88%	206 eV
20 keV	120 eV	0.59%	278 eV
30 keV	140 eV	0.48%	335 eV
40 keV	160 eV	0.41%	384 eV
50 keV	180 eV	0.36%	427 eV
60 keV	200 eV	0.33%	466 eV

Tabelle 8: Beispiele für zurückgerechnete Werte aus dem abgetasteten Bereich

6 Zusammenfassung

6.1 Ergebnisse

Die Kalibration des Vielkanalanalysators wurde mit $\chi^2/\text{ndf} \approx 7$ durchgeführt. Die dadurch erhaltene Proportionalität zwischen Kanal und Energie beträgt

$$(13.3272 \pm 0.0025_{\text{stat}}) \text{ eV/Kanal}$$

mit einem Offset von

$$(73.4 \pm 5.8_{\text{stat}}) \text{ eV}$$

Diese Ergebnisse erscheinen plausibel, da eine Bandbreite von 55 keV (höchster Peak von Terbium) auf 4096 Kanäle abgebildet wurde, was einer Vorhersage von 13.4 eV/Kanal entspräche.

Für die Untersuchung der unbekannten Proben erreichte die Analyse ohne Glättung weitaus bessere Ergebnisse. Zusammen mit der Kalibration konnten den Peaks Energiewerte zugewiesen werden, die auf bestimmte chemische Zusammensetzungen hinweisen. So besteht die 2-Cent Münze demnach vermutlich aus Kupfer, der Kronkorken aus Eisen und die Metallplatte aus Messing, was einen sehr hohen Kupferanteil hat. Im gesamten Versuch wurden die Fehler auf die Energiewerte allerdings zu gering eingeschätzt, was eine Identifikation erschwerte.

Außerdem wurde die Energieauflösung des Halbleiterdetektors bestimmt, welche ca. 350 eV bei 35 keV beträgt.

Der Versuch hat gezeigt, dass die Röntgenfluoreszenzspektroskopie für dichte Materialien eine geeignete Identifikationsmethode ist, da sie zerstörungsfrei Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung von Festkörpern gibt.

Literatur

¹ Praktikumsanleitung: Versuch T06, Röntgenfluoreszenzspektroskopie. URL: <http://institut2a.physik.rwth-aachen.de/de/teaching/praktikum/Anleitungen/T06.pdf> [Stand: 05.03.2015]

² Audi, Bersillon, Blachot, Wapstra: The {NUBASE} evaluation of nuclear and decay properties. Nuclear Physics A, Volume 624 (1997)

³ Amptek: X-123 Complete X-Ray Spectrometer with Si-PIN Detector. URL: <http://www.amptek.com/products/x-123-complete-x-ray-spectrometer-wth-si-pin-detector> [Stand 05.03.2015]

⁴ Amptek: XR-100T Lands on Mars on the Pathfinder Mission! (7/4/97) URL: <http://www.amptek.com/press-release-archive/> [Stand: 06.03.2015]

⁵ Zschornak, Günter: Atomdaten für die Röntgenspektralanalyse. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie

⁶ National Institute of Standards and Technology (NIST): X-ray Transition Energies Database. URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/Html/search.html> [Stand: 06.03.2015]

⁷ Europäische Zentralbank: Der Euro, Münzen. URL: <http://www.ecb.europa.eu/euro/coins/common/html/index.de.html> [Stand: 05.03.2015]