

## Verwandte Begriffe

Brems- und charakteristische Röntgenstrahlung, Energieniveaus, Fluoreszenzausbeute, Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt, Halbleiterenergiedetektoren, Vielkanalanalysatoren.

## Prinzip

Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine wichtige Methode für die Elementaranalyse von Proben in der Geochemie und sogar in der Forensik und der Archäologie. Um das Prinzip zu zeigen, erfolgt in diesem Versuch die Untersuchung von Gesteinsproben mit polychromatischer Röntgenstrahlung. Die Energieanalyse der resultierenden Fluoreszenzstrahlung geschieht mit Hilfe eines Halbleiterdetektors und eines nachgeschalteten Vielkanalanalysators. Die Energie der entsprechenden charakteristischen Röntgenfluoreszenzlinien wird bestimmt. Durch einen Vergleich der Linienenergien mit entsprechenden Tabellenwerten werden die Elemente der Proben identifiziert.

## Equipment

1 XR 4.0 expert unit 35kV	09057-99
1 XR 4.0 Goniometer	09057-10
1 XR 4.0 Röhreneinschub mit W-Röhre	09057-60
1 Blendentubus, d = 1 mm	09057-01
1 Blendentubus, d = 2 mm	09057-02
1 Blendentubus, d = 5 mm	09057-03
1 Vielkanalanalysator	13727-99
1 XR 4.0 Röntgenenergiedetektor	09058-30
1 XR 4.0 XRED Kabel, 50 cm	09058-32
1 Abgeschirmtes Kabel BNC, l = 750 mm	07542-11
1 Erzsammlung, 40 Stück	39782-00
1 XR 4.0 Universal Kristallhalter für Röntgengerät	09058-02
1 Software Vielkanalanalysator	14452-61

PC, Windows® XP oder höher

Dieser Versuch ist in dem Erweiterungsset „XRM 4.0 X-ray Materialanalyse“ enthalten.



Abb. 1: P2544901

**Aufgaben**

1. Führen sie mit Hilfe der charakteristischen Strahlung der Wolfram-Röntgenröhre eine Kalibrierung des Halbleiterenergiedetektors durch.
2. Registrieren Sie die Fluoreszenzspektren der Gesteinsproben.
3. Bestimmen Sie die Energien der entsprechenden Fluoreszenzlinien und vergleichen Sie sie mit entsprechenden Tabellenwerten.

**Versuchsaufbau**

- Adapterring auf den Eintrittstubus des Energiedetektors schrauben.
- Signal- und Versorgungskabel mit den Winkelsteckern an die entsprechenden Buchsen des Detektors anschließen.
- Signal- und Versorgungskabel an die entsprechenden Anschlüsse im Experimentierraum anschließen. In Abb. 2 ist der Anschluss für das Signalkabel rot gekennzeichnet, der für das Versorgungskabel grün. Entsprechend außen die X-RED Anschlüsse des Röntgengeräts (Siehe Abb. 3) mit dem Vielkanalanalysator (VKA) verbinden. Verbinden Sie das Signalkabel mit der Buchse „Input“ und das Versorgungskabel mit der Buchse „X-Ray Energy Det.“ des VKA verbinden.
- Energiedetektor in der Halterung des Schwenkarmes des Goniometers befestigen (Abb. 4). Beide Kabel sind mit ausreichender Länge so zu führen, dass eine ungehemmte Drehung des Goniometers über den gesamten Schwenkbereich gewährleistet ist.
- Verbindung zwischen VKA und Rechner mit Hilfe des USB-Kabels herstellen.

**Durchführung***Kalibrierung des VKA*

- (wenn nicht auf eine bereits vorliegende Kalibrierung zurückgegriffen werden kann).
- Goniometerblock und Detektor werden jeweils in ihre rechten Endpositionen gebracht,
- Blendentubus mit 1-mm-Lochdurchmesser in den Austrittstubus der Röntgenröhre einsetzen,
- bei eingeschaltetem Röntgengerät den Detektor in die 0°-Stellung bringen. Zur Reduzierung der Gesamtrate den Detektor anschließend um einige 0,1° aus der Nulllage drehen.

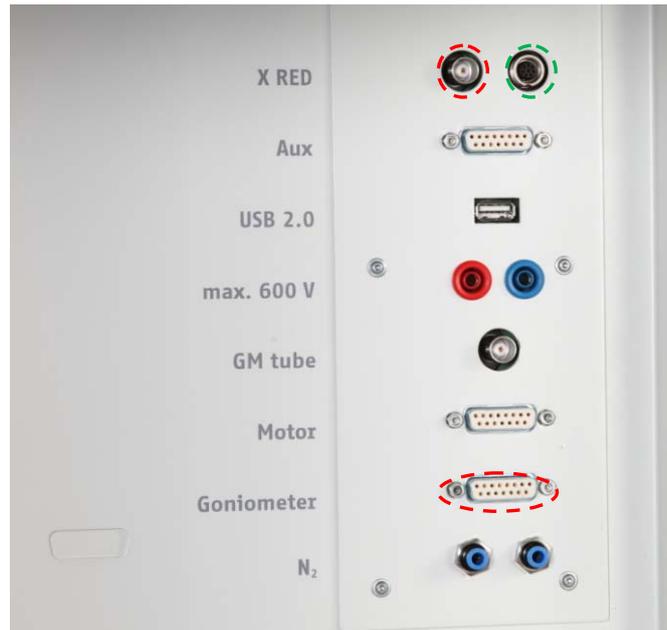


Abb. 2: Anschlüsse im Experimentierraum



Abb. 3: Anschluss des VKA

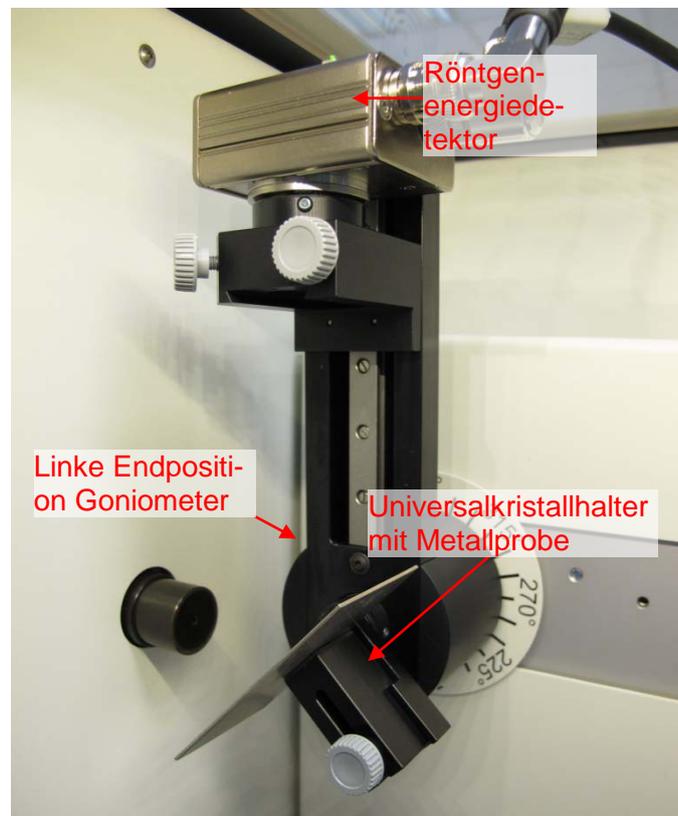


Abb. 4: Versuchsaufbau am Goniometer

- Betriebsdaten der Wolframröntgenröhre: Anodenspannung  $U_A = 25$  kV und Anodenstrom  $I_A = 0,02$  mA wählen und die Röntgenstrahlung aktivieren.
- Im MEASURE-Programm unter „Messgerät“ VKA auswählen. Dann „Einstellungen und Kalibrieren“ wählen. Nach Anklicken der Schaltfläche „Kalibrieren“ kann nun ein Spektrum gemessen werden. Die Zählrate sollte dabei  $< 300$  Imp./s betragen (evtl Zählrohr weiter aus dem Strahl bewegen). Einstellungen zur Energiekalibrierung: – 2-Punkt Kalibrierung, – Einheit = keV, Verstärkungsfaktor = 4, – der Offset ist so zu wählen, dass niederenergetische Rauschsignale unterdrückt werden (in der Regel genügt ein Offset von einigen %) – siehe Abb. 5.
- Messdauer 5 Minuten, dazu Timer des Röntgengerätes benutzen,
- Die zwei farbigen Kalibrierlinien werden jeweils mit den Linienmitten der beiden intensivsten charakteristischen Röntgenlinien zur Deckung gebracht. Die zugehörigen Energiewerte (Zuordnung der Linien: siehe z. B. P2544701)  $E(L_3M_5/L_3M_4) = 8,41$  keV und  $E(L_2N_4) = 9,69$  keV werden farbenrichtig in die zugehörigen Felder eingetragen. (Da die  $L_3M_5/L_3M_4$ -Linien nicht zu trennen sind, wird ein Mittelwert der beiden Energien genommen)
- Die Kalibrierung bezeichnen und speichern.

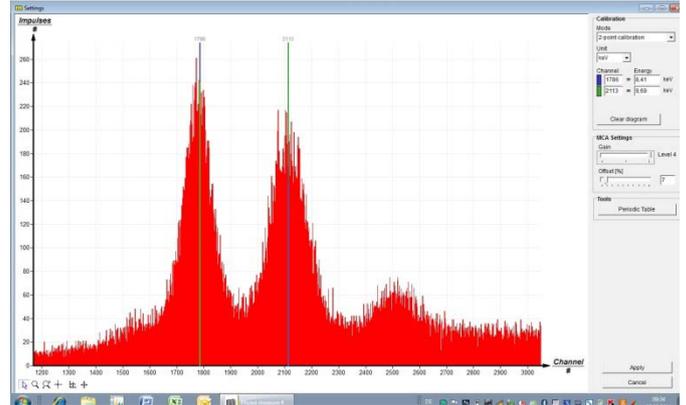


Abb. 5: Kalibrierung des VKA

### Spektrenaufnahme

- Blendentubus mit 2-mm Lochdurchmesser einsetzen,
- Goniometerblock und Detektor jeweils in ihre linken Endpositionen bringen,
- Im 2:1-Koppelmodus den Detektor auf  $90^\circ$  drehen (Probenaufnehmer muss dann bei  $45^\circ$  stehen),
- Eine gefüllte Kunststoffküvette wird mit etwas doppelseitigem Klebeband so auf dem Universalkristallhalter befestigt, dass eine glatte Küvettenseite vom Primärstrahl getroffen wird.
- Betriebsdaten der Wolframröntgenröhre: Anodenspannung  $U_a = 35$  kV und Anodenstrom jeweils so einstellen, dass die Zählrate  $\leq 200$  Imp./s beträgt.
- Messdauer 3 Minuten (Timer des Röntgengerätes benutzen).

### Auswertung der Messkurven

- Zur Bestimmung der Linienenergie geht man von der Balken- zur Kurvendarstellung über. Dazu „Darstellungsoptionen“, anschließend „Interpolation und Geraden“ anklicken.
- Dehnung des betreffenden Linienbereichs mit Hilfe der „Zoomfunktion“.
- Anschließend Kurvenbereich „markieren“ und Fenster „Kurvenfitting“ öffnen und „skalierte Normalverteilung“ aussuchen und übernehmen
- Linienschwerpunkt mit Funktion „Vermessen“ bestimmen (s. Abb.3).

### Theorie und Auswertung

Wechselwirken Röntgenstrahlen mit Materie, so verlieren sie in dem hier zur Verfügung stehenden Energiebereich ihre Energie im Wesentlichen durch den Fotoeffekt, bei dem im Atom auf einer unteren Schale ein Elektron durch die absorbierte Photonenenergie freigesetzt wird. Der freigewordene Platz wird

durch ein Elektron aus einer höheren Schale eingenommen. Die dabei gewonnene Energie kann entweder zur Freisetzung eines weiteren Elektrons aus höheren Schalen benutzt werden (Auger-Effekt) oder zur Erzeugung eines Photons dienen (Fluoreszenzstrahlung). Da die Energie der an diesem Prozess beteiligten Energieniveaus atomspezifisch ist, kann aus der Energie der Fluoreszenzstrahlung die Art des emittierenden Atoms identifiziert werden.

Zur Festlegung der Atomart vergleicht man die experimentell gewonnenen Energiewerte mit entsprechenden Tabellenwerten (z.B. „Handbook of Chemistry and Physics“- CRC Press, Inc. USA). Dabei muss bei der Zuordnung von Fluoreszenzlinien in Betracht gezogen werden, dass die dem primären Ionisierungsprozess nachfolgenden Relaxationen nur stattfinden können, wenn sie den quantenmechanischen Auswahlregeln  $\Delta j = 0, \pm 1$  und  $\Delta l = \pm 1$  genügen ( $j$  = Gesamtdrehimpuls,  $l$  = Bahndrehimpuls).

#### Auswertung der $K_{\alpha}$ - und $K_{\beta}$ -Fluoreszenzlinien mit Ordnungszahlen $< 50$

Abbildung 5 zeigt die Fluoreszenzspektren von Erzen mit Elementen, deren Ordnungszahl  $< 50$  ist. Innerhalb dieser Elementgruppe können nur die charakteristischen  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\beta}$ -Linien eindeutig identifiziert werden. Die Energie der charakteristischen Fluoreszenz-Linien von Sauerstoff oder Schwefel, in den Oxiden oder Sulfaten enthalten sind oder auch Kalium und Silizium, können nicht dargestellt werden. Sie befinden sich unterhalb der Auflösung des Röntgenenergie-detektors und haben zum Teil auch nur eine sehr geringe Intensität.

Table 1: Elemente aus den Erzproben mit Ordnungszahlen zwischen 30 und 50

Ordnungszahl Z	Element	$E_{\text{lit. } K_{\alpha} / K_{\beta}} / \text{keV}$	Erz (Beispiele)
20	Ca	3,69/4,01	Calcit
23	Ti	4,51/4,93	Ilmenit
25	Mn	5,90/6,49	Braunit
26	Fe	6,39/7,03	(Calcit) Ilmenit
27	Co	6,93/7,65	Skutterudit
28	Ni	7,47/8,26	
29	Cu	8,04/8,90	Kupferschiefer
30	Zn	8,64 / 9,57	
32	Ge	9,89 / 10,98	
33	As	10,54/11,72	Skutterudit
34	Se	11,22 / 12,49	
35	Br	11,92 / 13,29	
37	Rb	13,39 / 14,96	
38	Sr	14,16 / 15,83	(Calcit)
42	Mo	17,38/19,56	
47	Ag	22,07/24,91	
50	Sn	25,15/28,46	
51	Sb	26,36/29,72	Stibnit

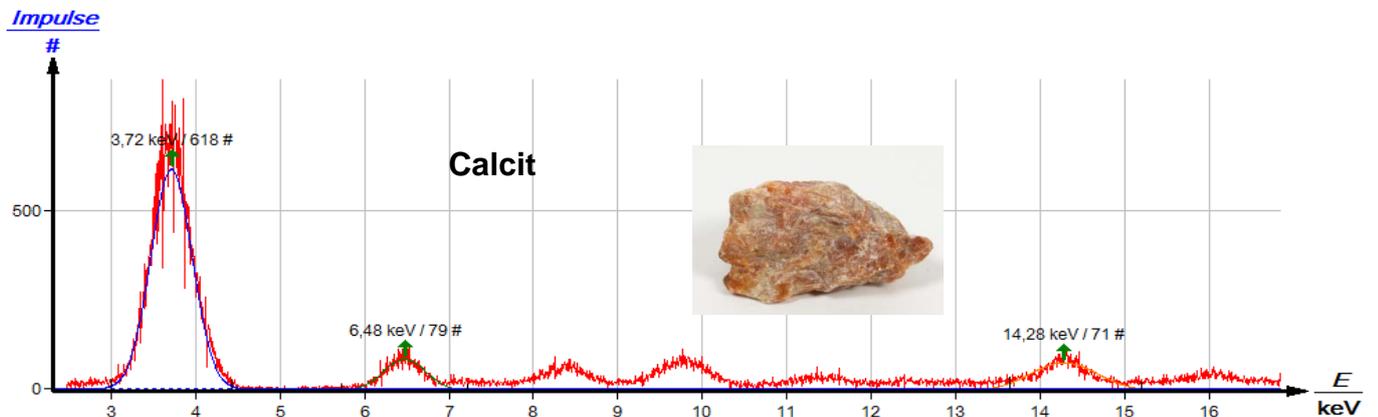
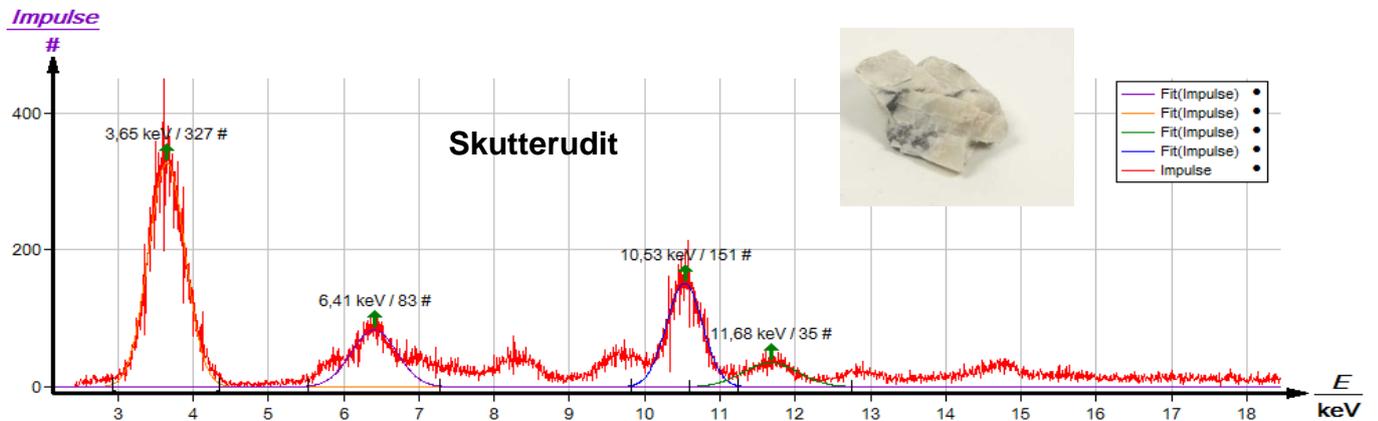
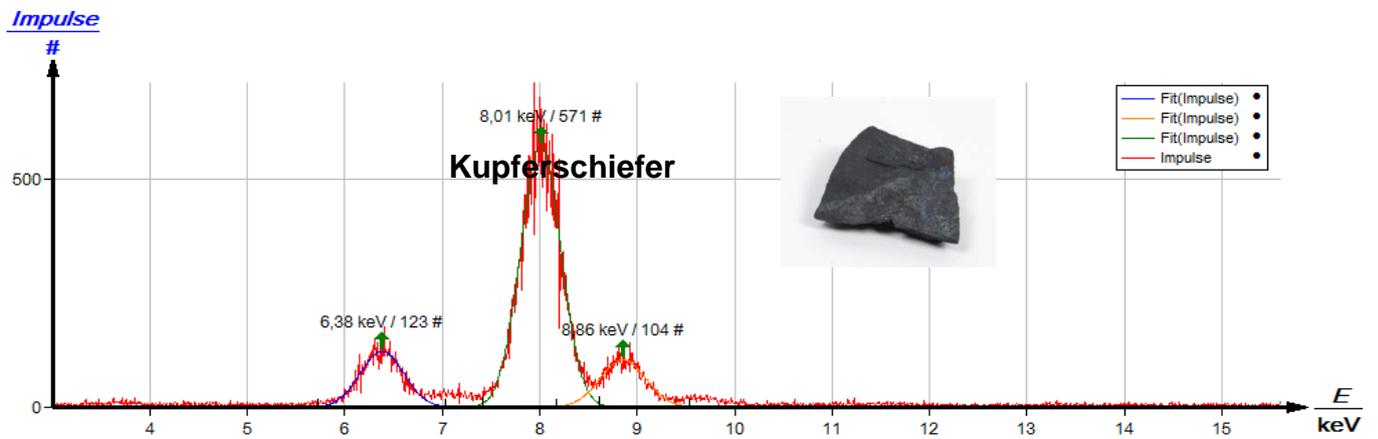
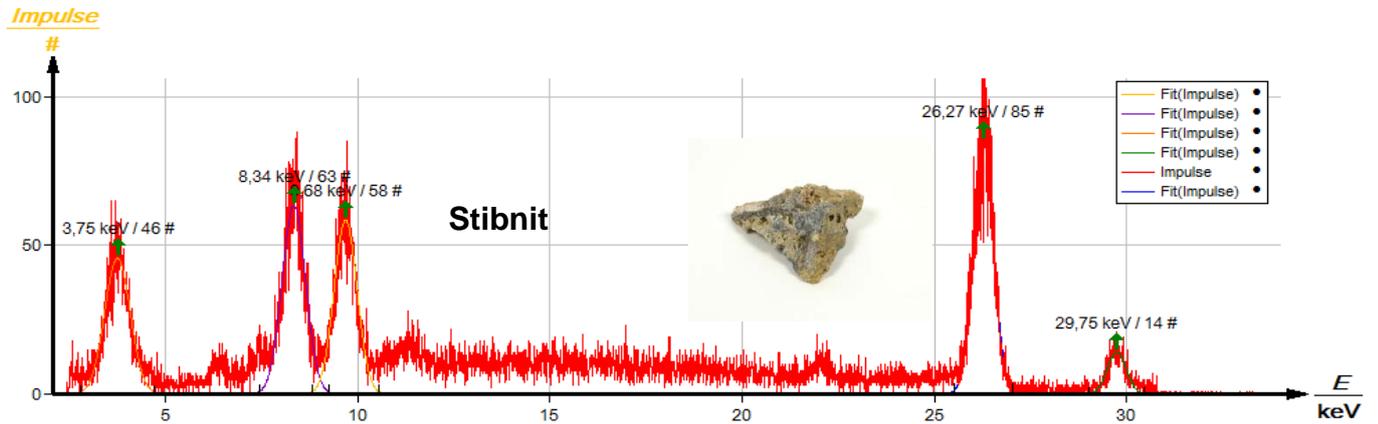


Abb. 6: Fluoreszenzspektren einiger Erze

In Tabelle 1 sind die zu den Erzen gehörenden Elemente und die Energien der Fluoreszenzstrahlung für die  $K_{\alpha}$  and  $K_{\beta}$  Übergänge angegeben.

Bei Stibnit (auch: Antimonit, Antimonglanz) sind neben der Fluoreszenzstrahlung von Antimon auch die gestreuten Linien der Strahlung der Wolfram-Röntgenröhre zu sehen. Das Fluoreszenzspektrum von Kupferschiefer zeigt die Linien von Kupfer und Eisen. Das Kobaltarsenid Skutterdit hat häufig variierende Anteile anderer Metalle, die Kobalt im Gitter ersetzen. Deshalb ist in diesem Fall sogar die Eisenlinie stärker als die Kobalt-Linie. Die  $K_{\alpha}$  und  $K_{\beta}$  Linie von Arsen ist gut zu erkennen. Calcit ist ein Polymorph von Calciumcarbonat. In diesem Fall stammt die rötliche Farbe von Eisen. Außerdem sind die Linien von Strontium zu erkennen, das in diesem Material häufig Calcium ersetzt. Also sind im Spektrum mehrere Linien zu identifizieren: Ein Linie von Calcium (die  $K_{\alpha}$  und  $K_{\beta}$  Linie sind nicht getrennt aufgelöst), die  $K_{\alpha}$  Linie von Eisen und die  $K_{\alpha}$  Linie von Strontium. Außerdem sieht man wieder die gestreute Strahlung der Röhre.

In Abb. 5 ist außerdem deutlich zu erkennen, dass mit höherer Ordnungszahl des Elements die Energie der Fluoreszenzlinien und die Energiedifferenz zwischen  $K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\beta 2}$ -Linie steigen.

#### Auswertung der Fluoreszenzlinien von Elementen mit höherer Ordnungszahl

Abbildung 5 zeigt die Fluoreszenzspektren von Erzen mit Elementen höherer Ordnungszahl. Die Ionisierungsenergie der K-Schale dieser Elemente ist höher als die in der XR 4.0 expert unit maximal zur Verfügung stehende Energie von 35 keV. Deshalb sind nur die L-Linien zu sehen.

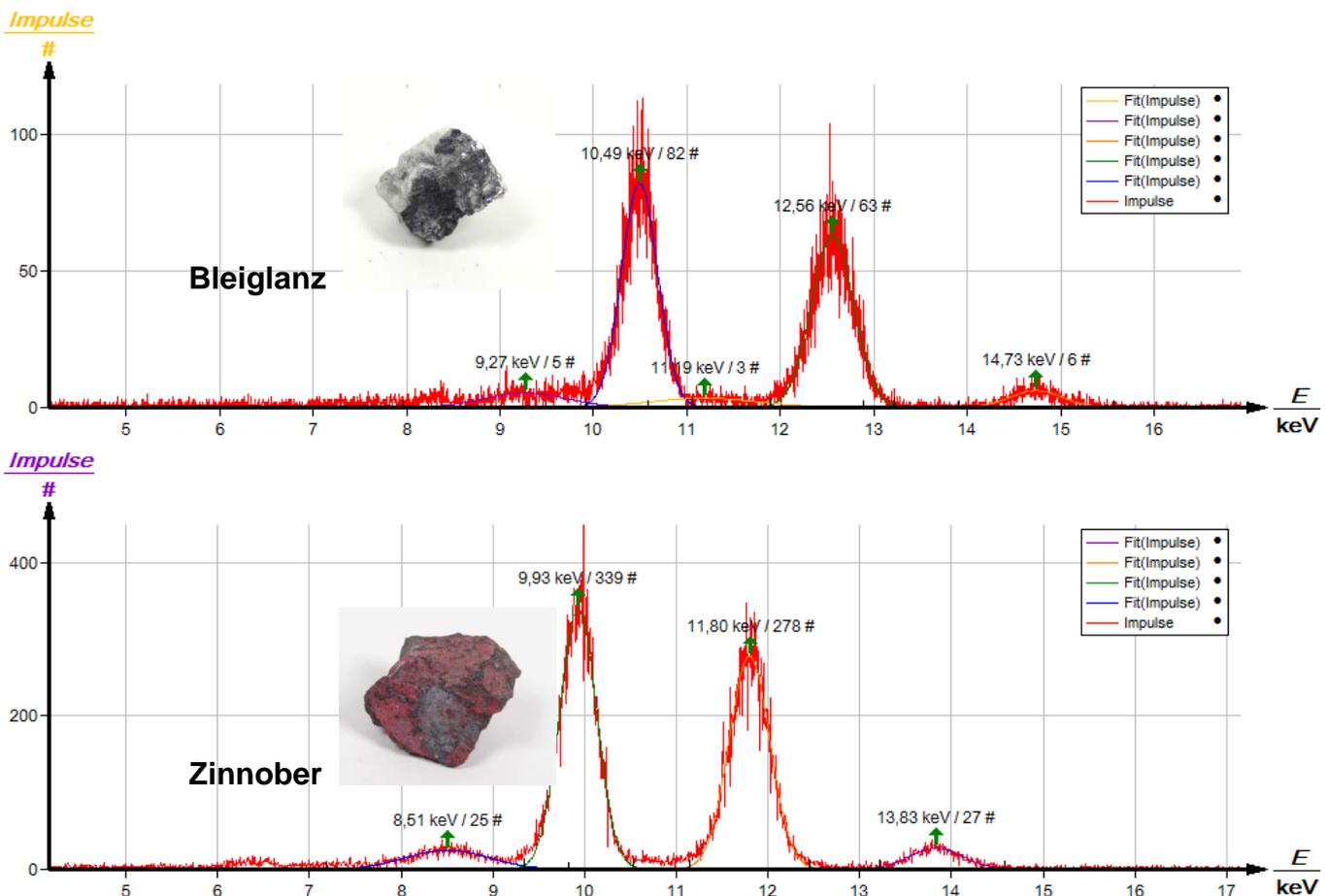


Fig. 6: Fluoreszenzspektren von Erzen mit höherer Ordnungszahl

In Tabelle 2 ist die Auswertung der Linien von Abb. 6 aufgeführt.

Die  $L_{\beta 1}$ -Linien, die etwas verbreitert sind, beinhalten Teile der  $L_{\beta 2,3,4}$ - Linien, die geringere Intensität haben. Bei höheren Energien wird die  $L_{\gamma 1}$ -Linie deutlich asymmetrisch. Das ist den  $L_{\gamma 2,3}$ -Linien zuzuschreiben, die eine leicht höhere Energie die  $L_{\gamma 1}$ -Linie haben. Das Spektrum von Blei zeigt außerdem zusätzlich die  $L_{\eta}$ -line.

Bleiglanz ist Blei(II)sulfid und ergibt deshalb im Spektrum die charakteristischen Linien von Blei. Zinnober ist ein Quecksilber-Erz und im Spektrum sieht man die entsprechenden Linien von Quecksilber.

**Note:**

Mi Hilfe der Linien aus den Spektren kann analog zu P2541001 und P2544501 das Moseleysche Gesetz nachvollzogen werden.

Tabelle 2: Elemente der Erzproben mit  $L$ -Fluoreszenzlinien

Element	Linie	$E_{exp.} / \text{keV}$	$E_{lit.} / \text{keV}$	Übergang
<b>W, Z = 74</b>	1		7,39	$L_3M_1 - L_1$
	2		8,35 / 8,42	$L_3M_{4,5} - L_{\alpha 1,2}$
	3		9,69	$L_2M_4 - L_{\beta 1}$
	4		11,28	$L_2N_4 - L_{\gamma 1}$
<b>Hg, Z = 80</b>	1	8,51	8,72	$L_3M_1 - L_1$
	2	9,93	9,89 / 9,99	$L_3M_{4,5} - L_{\alpha 1,2}$
	3	11,80	11,82	$L_2M_4 - L_{\beta 1}$
	4	13,83	13,83	$L_2N_4 - L_{\gamma 1}$
<b>Pb, Z = 82</b>	1	9,27	9,18	$L_3M_1 - L_1$
	2	10,49	10,45 / 10,55	$L_3M_{4,5} - L_{\alpha 1,2}$
	3	11,19	11,35	$L_2M_1 - L_{\eta}$
	4	12,56	12,61	$L_2M_4 - L_{\beta 1}$
	5	14,73	14,76	$L_2N_4 - L_{\gamma 1}$
<b>Bi, Z = 83</b>	1		9,42	$L_3M_1 - L_1$
	2		10,73 / 10,83	$L_3M_{4,5} - L_{\alpha 1,2}$
	3		11,71	$L_2M_1 - L_{\eta}$
	4		13,02	$L_2M_4 - L_{\beta 1}$
	5		15,25	$L_2N_4 - L_{\gamma 1}$

