

Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Messingprobe mittels Röntgenfluoreszenz

Versuchsziele

- Mit einem Röntgengerät arbeiten.
- Eine Röntgenfluoreszenzanalyse durchführen.
- Die Zusammensetzung einer Legierung analysieren.
- Den quantitativen Gehalt der Bestandteile einer Legierung bestimmen.

Grundlagen

Atome senden, wenn sie mit hochenergetischer Röntgenstrahlung bestrahlt werden, Röntgenstrahlung einer charakteristischen Energie aus. Dieses Phänomen wird als Röntgenfluoreszenz beschrieben. Die ausgestrahlte Energie hängt von der Ordnungszahl des Probenmaterials ab (Moseleysches Gesetz).

Durch die zugeführte Energie werden Elektronen aus den inneren Schalen herausgeschossen. Die Lücken in den inneren Schalen werden dann durch Elektronen aus äußeren Schalen aufgefüllt. Dabei verlieren diese Elektronen Energie, die wiederum in Form von Röntgenstrahlung emittiert wird (Röntgenfluoreszenz).

Das K-Spektrum (die K-Spektralserie) entsteht durch Elektronensprünge von der 2. ($K\alpha$) oder 3. ($K\beta$) Schale auf die K-Schale. Analog entsteht das L-Spektrum, wenn Elektronen auf die zweite Schale (L-Schale) zurückfallen.

Jedes Element mit jeweils einer anderen Ordnungszahl emittiert Strahlung mit verschiedenen Energien. Die Energie ist

aber praktisch unabhängig von der Bindungsform des Elements, weil die inneren Elektronen meist nicht zur chemischen Bindung beitragen.

Das Röntgenfluoreszenzspektrum einer Probe mit mehreren Komponenten ist in erster Näherung eine Addition der Einzelspektren. Die Aussage über die relativen Anteile einzelner Elemente an einer Probe können anhand der relativen Intensitäten ihrer Fluoreszenzlinien gemacht werden. Leider kann hier die physikalische und chemische Umgebung des untersuchten Elementes doch einen Einfluss haben, den man als Matrixeffekt bezeichnet. Auch die Oberflächenqualität und geometrische Eigenschaften der Probe sind zu berücksichtigen. Schließlich hat auch das Messsystem einen Einfluss auf die Messung. Für eine dennoch quantitativ belastbare Messung müssen daher Kalibrierungen mit Materialien ähnlicher Matrix und Oberflächenbeschaffenheit im selben Gerät durchgeführt werden.

In diesem Versuch wird die quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung einer bleihaltigen Messingprobe durchgeführt. Die Komponenten dieser Legierung wurden im



LD Handblatt Chemie C3.6.1.1 identifiziert. Durch Vergleich der Peakhöhen mit den Peakhöhen der reinen Elemente wird die Zusammensetzung quantitativ bestimmt.

Gefährdungsbeurteilung

Das Röntgengerät erfüllt die Vorschriften über die Bauart einer Schulröntgeneinrichtung und eines Vollschutzgeräts und ist als Schulröntgengerät und Vollschutzgerät unter NW 807 / 97 Rö bauartzugelassen.

Durch die werksseitig eingebauten Schutz- und Abschirmvorrichtungen ist die Dosisleistung außerhalb des Röntgengeräts auf unter $1 \mu\text{Sv/h}$ reduziert, einen Wert, der in der Größenordnung der natürlichen Strahlenbelastung liegt.

Vor der Inbetriebnahme das Röntgengerät auf Unversehrtheit überprüfen.

Röntgengerät vor dem Zugriff Unbefugter schützen.

Bei Einschalten des Röntgengeräts überprüfen, ob sich der Lüfter im Röhrenraum dreht.

Das Goniometer wird ausschließlich über elektrische Schrittmotoren verstellt. Targetarm und Sensorarm des Goniometers nicht blockieren und nicht mit Gewalt verstellen.

Geräte und Chemikalien

1 Röntgenrundgerät	554 800
1 Röntgenröhre Mo	554 861
1 Goniometer	554 831
1 Röntgenenergiedetektor	559 938
1 Targetsatz Legierungen	554 848
1 Targetsatz K-Linien-Fluoreszenz	554 844
1 Targetsatz L-Linien-Fluoreszenz	554 846
1 Pocket-CASSY 2 Bluetooth	524 018
1 CASSY Lab 2	524 220
1 VKA-Box	524 058
1 HF-Kabel, 1 m	501 02

Zusätzlich erforderlich:

Computer mit Windows XP/7/8

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 1 dargestellt.

1. Anschlusskabel des Tischnetzgerätes durch den Leerkanal des Röntgengerätes führen und an die Mini-DIN-Buchse des Röntgenenergiedetektors anschließen.
2. Sensorhalter mit montiertem Röntgenenergiedetektor im Sensorarm des Goniometers befestigen.
3. Signalausgang des Röntgenenergiedetektors über das mitgelieferte dünne BNC-Kabel an die BNC-Buchse SIGNAL IN des Röntgengerätes anschließen.
4. Anschlusskabel soweit nachführen, dass ein vollständiger Schwenk des Sensorarmes möglich ist.
5. Taster SENSOR drücken und den Sensorwinkel mit Dreheinsteller ADJUST auf 90° stellen.
6. Auf das Pocket-CASSY die VKA-Box aufstecken und mit einem Computer über das USB-Kabel verbinden.
7. Ausgang SIGNAL OUT im Anschlussfeld des Röntgengerätes mittels BNC-Kabel mit VKA-Box verbinden.
8. Abstände zwischen Spaltblende des Kollimators und Drehachse sowie zwischen Drehachse und Eintrittsöffnung des Röntgenenergiedetektors jeweils auf 5 – 6 cm einstellen.
9. Target 3 (bleihaltiges Messing) auf den Targettisch legen. Taster TARGET drücken und den Targetwinkel mit Dreheinsteller ADJUST auf 45° stellen.

Versuchsdurchführung

1. Tischnetzgerät ans Netz anschließen. Nach ca. 2 min leuchtet die Leuchtdiode des Röntgenenergiedetektors

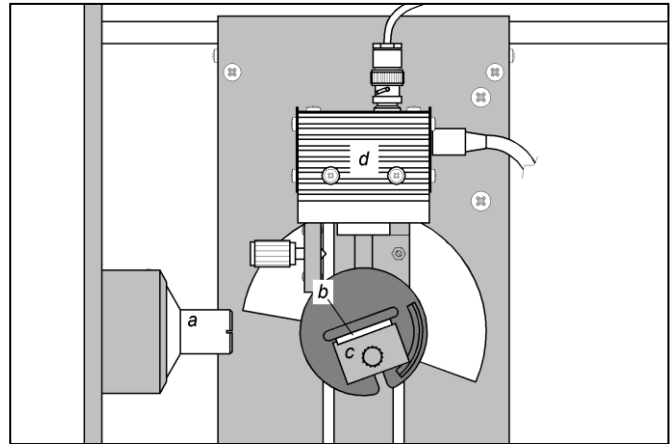



Abb. 1: Aufbau des Experimentes: a – Kollimator, b – Target, c – Targettisch, d – Detektor.

„grün“ und er ist betriebsbereit.

2. [Einstellungen in CASSY Lab laden](#).

3. Eine Röhren-Hochspannung von $U = 35 \text{ kV}$ und einen Emissionsstrom $I = 1 \text{ mA}$ einstellen und die Hochspannung einschalten.

4. Die Aufnahme des Spektrums mit  oder der Taste am Pocket-CASSY starten.

5. Anschließend Spektren für die Targets Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Blei (Pb) aus den Targetsätzen K-Linien- bzw. L-Linien-Fluoreszenz aufnehmen.

Ergebnis

Die aufgenommenen Spektren sind in den Abbildungen 2a bis 2d dargestellt.

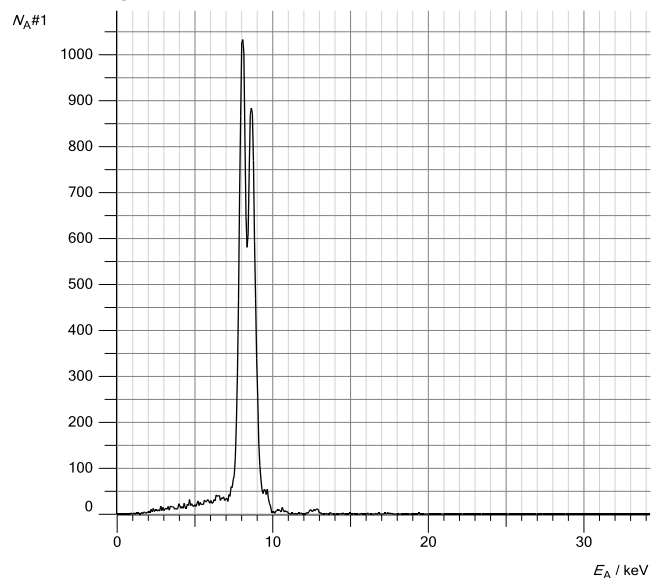


Abb. 2a: Fluoreszenzspektrum von Messing (Target 3).

4. Das Fenster des Periodensystems schließen.

Es zeigt sich, dass der zweitgrößte Peak im Spektrum aus zwei nicht aufgelösten Linien besteht: Zn-K α und Cu-K β . Die Cu-K β -Linie ist zum Teil mit der Zn-K α -Linie überlagert.

Bestimmung der Massenanteile

Die Anzahl der strahlenden Atome n ist proportional zur Fläche eines Peaks. Da es sich hier um symmetrische Kurven handelt, ist die Anzahl der strahlenden Atome n auch proportional zur Höhe H der Peaks. Im Referenzspektrum ist diese Anzahl n_0 durch die Dichte des Stoffes ρ , sein Atomgewicht A , die bestrahlte Fläche S und die effektive Dicke d der durchstrahlten Schicht bestimmt:

$$n_0 = S \cdot d \cdot \frac{\rho}{A}$$

Für die Anzahl der Atome jeder Sorte in der Legierung kann in der ersten Näherung der Ausdruck

$$n = n_0 \cdot \frac{H}{H_0} = V \cdot \frac{\rho}{A} \cdot \frac{H}{H_0}$$

benutzt werden. Dabei sind H und H_0 die Höhen entsprechender Peaks im zu analysierenden Spektrum bzw. im Referenzspektrum, $V = S \cdot d$ ist das bestrahlte Volumen. Damit wird der Massenanteil C_i der Element Nummer i in der Legierung zu

$$C_i = \frac{n_i \cdot A_i}{\sum_i n_i \cdot A_i} = \frac{\rho_i \cdot \frac{H_i}{H_{0i}}}{\sum_i \rho_i \cdot \frac{H_i}{H_{0i}}} \quad (I)$$

Um die Massenanteile nach Gleichung I zu berechnen, werden die Höhen der stärksten Linien in dem Fluoreszenzspektrum von Messing (H) und den Referenzspektren (H_0) miteinander verglichen. Diese Linien sind: K α von Kupfer, K α von Zink und L α von Blei.

Bestimmung der Höhe der Peaks im Fluoreszenzspektrum der Messingprobe und Entfaltung der überlagerten Linien

Zur Bestimmung der Höhen der Cu-K α - und der Zn-K α -Linie wird das Fluoreszenzspektrum von Messing im Energiebereich von 6 keV bis 11 keV entfaltet (siehe Abb. 3b). Dann wird das Spektrum in diesem Bereich mit drei Gaußkurven gleicher Breite bei den bekannten Energien der Cu-K α -Linie ($E = 8,04$ keV), der Cu-K β -Linie (8,91 keV) und der Zn-K α -Linie (8,64 keV) angepasst.

1. Die Pb L α -Linie löschen. Dies führt zu einem nur geringen Fehler, ermöglicht aber eine übersichtlichere Auswertung. Dafür mit einem Doppelklick die Linie festhalten und aus dem Diagramm schieben.

2. Im Kontextmenü des Diagramms den Menüpunkt **f(x)** „Weitere Auswertungen“ → „Gaußkurven vorgegebener Energie“ auswählen.

3. Messpunkte im Energiebereich von ca. 7,5 keV bis ca. 9,1 keV markieren.

Das Resultat sind drei Gaußkurven (rot) und eine angepasste Kontur des Fluoreszenzspektrums (siehe Abb. 3b).

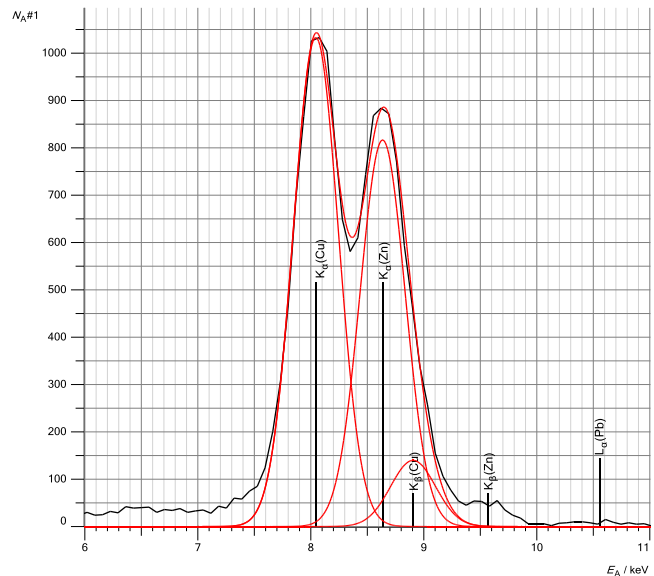


Abb. 3b: Ergebnis der Anpassung des Fluoreszenzspektrums von Messing mit drei Gaußkurven vorgegebener Energie (rote Linien). Auch die angepasste Kontur ist in rot dargestellt.

4. Die Höhen (H) der drei Peaks stehen nun in der Statuszeile. Mit Drag & Drop die Höhen der K α -Peaks von Kupfer und Zink aus der Statuszeile in die vorbereitete Tabelle (Reiter „Massenanteil“) ziehen (siehe auch Spalte H in Tab. 1). Der Cu-K β -Peak wird durch diese Auswertung automatisch von dem Zn K α -Peak abgezogen.

Zur Bestimmung der Höhe der L α -Linie von Blei im Fluoreszenzspektrum der Messing-Probe wird sie mit einer Gaußkurve angepasst:

5. Im Kontextmenü des Diagramms den Menüpunkt **f(x)** „Weitere Auswertungen“ → „Gaußkurven vorgegebener Energie“ auswählen.

6. Die Pb-L α -Linie markieren (Energiebereich von ca. 10 keV bis 11,5 keV).

7. Mit Drag & Drop die Höhe des L α -Peaks von Blei aus der Statuszeile in die vorbereitete Tabelle (Reiter „Massenanteil“) ziehen (siehe auch Spalte H in Tab. 1).

Tab. 1: Bestimmung der Massenanteile C der Legierungskomponenten der Messingprobe.

	ρ g/cm ³	Linie	H	H_0	$\frac{\rho}{H/H_0}$	C %
Kupfer	8,96	K α	1035	2153	4,30	62,4
Zink	7,10	K α	823,6	2427	2,40	34,9
Blei	11,34	L α	9,3	574,7	0,18	2,7

Bestimmung der Höhen der Linien in den Referenzspektren

1. Die Referenzspektren auswählen.

2. Im Kontextmenü des Diagramms den Menüpunkt **f(x)** „Weitere Auswertungen“ → „Gaußkurven anpassen“ (Alt + G) auswählen.

3. Die Cu-K α -Linie im Referenzspektrum markieren

4. Mit Drag & Drop die Höhe des K α -Peaks von Kupfer aus der Statuszeile in die vorbereitete Tabelle (Reiter „Massenanteil“) ziehen (siehe auch Spalte H_0 in Tab. 1).

5. Anschließend die Höhen der Zn-K α -Linie und der Pb-L α -Linie in ihren Referenzspektren bestimmen und die Werte in

die vorbereitete Tabelle (Reiter „Massenanteil“) ziehen (siehe auch Spalte H_0 in Tab. 1).

Bestimmung der Massenanteile

Die Massenanteile der Legierungskomponenten werden nach Gleichung (I) bestimmt und in CASSY Lab in der vorbereiteten Tabelle (Reiter „Massenanteil“) automatisch berechnet. Die Werte der Höhen von Peaks im Fluoreszenzspektrum von Messing (H) und in den Referenzspektralen (H_0) sind in Tab. 1 eingetragen.

Ergebnis

Die ermittelten Massenanteile der Legierungskomponenten der Messing-Probe stimmen mit der bekannten chemischen Zusammensetzung ($\text{CuZn}_{39}\text{Pb}_3$) gut überein.

Tab. 2: Vergleich der experimentellen Werte mit den angegebenen Massenanteilen der Legierungskomponenten.

Element	angegeben	experimentell
Kupfer	58%	62,4%
Zink	39%	34,9%
Blei	3%	2,7%

Zusatzinformationen

Das Beispiel von Kupfer-Zink-Legierungen (Messing) zeigt, wie die *sekundäre Fluoreszenz* die Form des Spektrums verändert. Bei Bestrahlung einer solchen Probe mit Röntgenphotonen werden die K-Linien sowohl von Kupfer als auch von Zink angeregt. Da aber die $K\beta$ -Linie von Zink über der K-Kante von Kupfer liegt ($E = 9,57$ keV bzw. $8,99$ keV), kann sie "sekundär" auch die K-Linien von Kupfer anregen.

Deswegen ist in der aus der Probe emittierten Fluoreszenzstrahlung die Intensität der Kupfer-Linien auf Kosten der Zn- $K\beta$ -Linie höher, und das Verhältnis der Intensitäten der Zn- $K\alpha$ - und - $K\beta$ -Linien stimmt nicht mit diesem Verhältnis in der Probe aus reinem Zink überein. Daher zeigt das an den $K\alpha$ -Linien bestimmte Massenverhältnis der Legierungskomponenten einen etwas zu hohen Anteil an Kupfer.