

## Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Messing-Probe mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

### Versuchsziele

- Aufnahme des Röntgenfluoreszenz-Spektrums einer Messing-Probe.
- Bestimmung der Massenanteile einzelner Komponenten der Legierung.

### Grundlagen

Beim Bestrahlen einer Probe mit hochenergetischen Röntgenphotonen emittiert diese charakteristische Röntgenlinien, deren Energie von der Ordnungszahl des Elementes des Probenmaterials abhängt. Diese Abhängigkeit (das Moseley'sche Gesetz) wurde zusammen mit den Röntgenfluoreszenz-Spektren mehrerer Elemente in den LD Handblättern Physik P6.3.5.4 und P6.3.5.5 behandelt.

Wenn die Probe eine chemische Verbindung oder Gemisch darstellt, ist auch ihr Fluoreszenzspektrum von komplexer Natur. Da die inneren Elektronenschalen, zwischen denen die Röntgen-Übergänge stattfinden, nicht in die chemische Bindung einbezogen werden, sind auch die charakteristischen Linien weitgehend *von der chemischen Bindung des Elementes unabhängig*. Somit sind die Röntgenfluoreszenz-Spektren einer chemischen Verbindung in erster Näherung eine Überlagerung von Spektren ihrer Komponenten.

Zur qualitativen Analyse der chemischen Zusammensetzung einer Probe werden zunächst alle im Fluoreszenzspektrum vorhandenen Peaks den Elementen zugeordnet. Dies geschieht mit Hilfe der Tabellenwerte für die Energien der charakteristischen Linien. Für die Zuordnung wird auch das „Muster“ jeder Spektralserie berücksichtigt: so muss zusammen mit der  $K\alpha$ -Linie die  $K\beta$ -Linie mit kleinerer (ca. 5- bis 10-mal) Intensität im Spektrum vorhanden sein; die  $L\alpha$ -Linie erscheint in Begleitung von der  $L\beta$ -Linie mit ähnlicher Intensität und der  $L\gamma$ -Linie kleiner Intensität.

Die Aussagen über die relativen Anteile einzelner Elemente in der Verbindung können anhand der relativen Intensitäten ihrer Fluoreszenz-Linien gemacht werden.

Bei einer quantitativen Analyse müssen allerdings viele weiteren Faktoren in Betracht gezogen werden, die die Relation der Intensitäten der Linien verschiedener Elemente beeinflussen. So spielen z.B. die Matrixeffekte eine große Rolle, wobei unter der "Matrix" die physikalische und chemische

Umgebung des zu untersuchenden Elements verstanden wird. Auch die Oberflächenqualität und die geometrischen Eigenschaften der Probe müssen berücksichtigt werden. Dazu kommen noch die Einflüsse des Messsystems wie die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors und die Totzeit.

Da die Intensität des Peaks nicht nur von der Konzentration des Elementes sondern auch von der Position seiner Absorptionskanten relativ zum anregenden Spektrum abhängt, treten die Matrixeffekte auch durch die Absorption (insbesondere durch die Kantenabsorption) der primären Strahlung durch die anderen Elemente der Verbindung auf. Auch die Fluoreszenzstrahlung des zu untersuchenden Elements wird zum Teil erheblich von der Matrix absorbiert, bevor sie zum Detektor gelangt.

In diesem Experiment wird die quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung einer bleihaltigen Messing-Probe durchgeführt. Die Komponenten dieser Legierung wurden im LD Handblatt Physik P7.5.1.1 identifiziert. Die Matrixeffekte werden nicht berücksichtigt.

Zum Ausrechnen der Massenanteile wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Höhe eines Peaks zur Anzahl der strahlenden Atome  $n$  proportional ist. Im Referenzspektrum ist diese Anzahl  $n_0$  durch die Dichte des Stoffes  $\rho$ , 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.

### Geräte

1 Röntgengerät mit Röntgenröhre Mo und Goniometer oder	554 801/11
1 Röntgengerät mit Röntgenröhre Cu und Goniometer	554 800 + 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 Sensor-CASSY	524 010
1 VKA-Box	524 058
1 CASSY Lab	524 200
1 HF-Kabel, 1 m	501 02
1 PC mit Windows 98 - Vista	

renzspektrum,  $V=Sd$  ist das bestrahlte Volumen. Damit wird der Massenanteil  $C_i$  der Element Nummer  $i$  in der Legierung zu

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

Das Röntgengerät erfüllt die Vorschriften über die Bauart einer Schulröntgeneinrichtung und eines Vollschutzgeräts und ist als Schulröntgengerät und Vollschutzgerät 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 (siehe Gebrauchsanweisung zum Röntgengerät).

■ Röntgengerät vor dem Zugriff Unbefugter schützen.

Eine Überhitzung der Anode in der Röntgenröhre ist zu vermeiden.

■ 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.

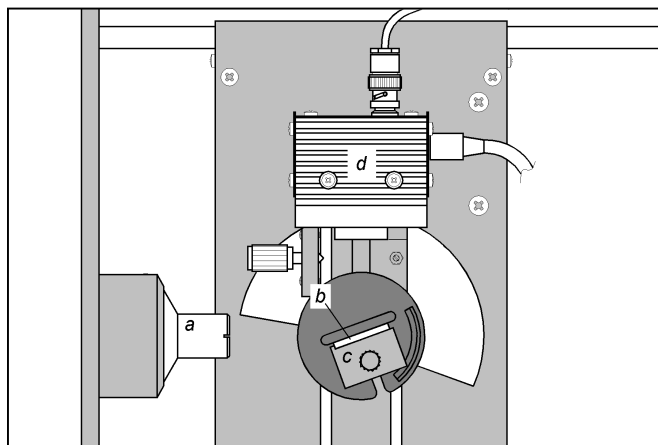



Fig. 1: Aufbau des Experimentes: a – Kollimator, b – Target, c – Targettisch, d – Detektor.

### Aufbau

Der Versuchsaufbau ist in Fig. 1 dargestellt.

- Anschlusskabel des Tischnetzgerätes durch den Leerkanal des Röntgengerätes führen und an die Mini-DIN-Buchse des Röntgenenergiedetektors anschließen.
- Sensorhalter mit montiertem Röntgenenergiedetektor im Sensorarm des Goniometers befestigen.
- Signalausgang des Röntgenenergiedetektors mittels mitgeliefertem BNC-Kabel an die BNC-Buchse SIGNAL IN des Röntgengerätes anschließen.
- Anschlusskabel soweit nachführen, dass ein vollständiger Schwenk des Sensorarmes möglich ist.
- Taster SENSOR drücken und den Sensorwinkel mit Dreheinsteller ADJUST von Hand auf  $90^\circ$  stellen.
- Sensor-CASSY an Computer anschließen und VKA-Box aufstecken.
- Ausgang SIGNAL OUT im Anschlussfeld des Röntgengerätes mittels BNC-Kabel mit VKA-Box verbinden.
- Abstände zwischen Spaltblende des Kollimators und Drehachse sowie zwischen Drehachse und Eintrittsöffnung des Röntgenenergiedetektors jeweils auf 5-6 cm einstellen.
- Target 3 (bleihaltiges Messing) aus dem Targetsatz Legierungen auf den Targettisch legen.
- Taster TARGET drücken und den Targetwinkel mit Dreheinsteller ADJUST von Hand auf  $45^\circ$  stellen.

### Durchführung

- Tischnetzgerät ans Netz anschließen (nach ca. 2 min leuchtet die Leuchtdiode des Röntgenenergiedetektors „grün“ und er ist betriebsbereit).
- CASSY Lab aufrufen und die Messparameter „Vielkanalmessung, 512 Kanäle, negative Pulse, Verstärkung = -2,5, Messdauer = 180 s“ einstellen.
- Röhren-Hochspannung  $U = 35 \text{ kV}$ , Emissionsstrom  $I = 1 \text{ mA}$  einstellen und Hochspannung einschalten.
- Spektrumaufnahme mit  oder Taste F9 starten.

- Anschließend die Spektren für die Targets Cu, Zn und Pb aus den Targetsätzen K-Linien- bzw. L-Linien-Fluoreszenz als Referenzspektren aufnehmen.
- Gesamte Messung unter einem passenden Namen speichern.

### Messbeispiel

Die aufgenommene Spektren sind in Fig. 2a-d dargestellt.

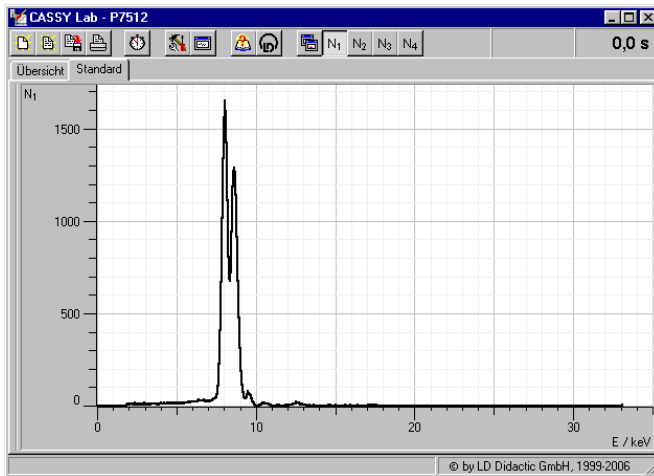


Fig.2a Fluoreszenzspektrum von Messing.

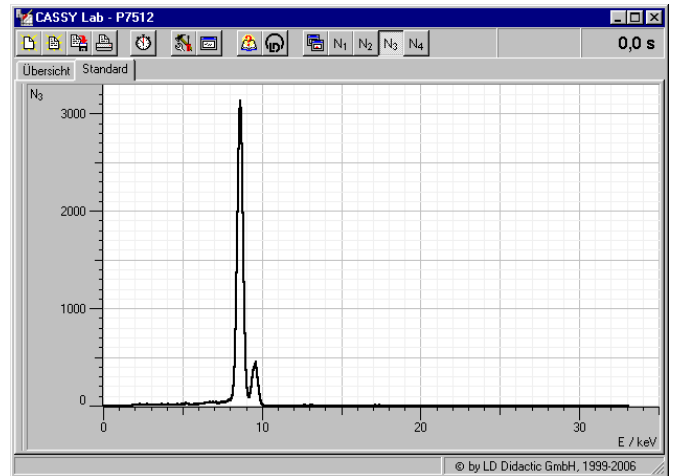


Fig.2c Fluoreszenzspektrum von Zink (Referenzspektrum).

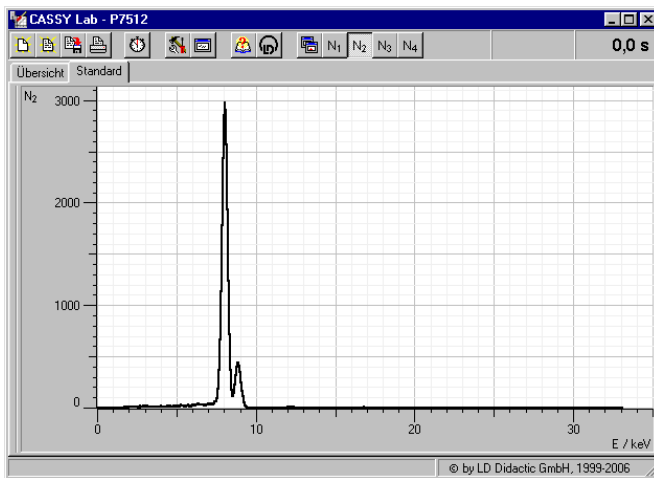


Fig.2b Fluoreszenzspektrum von Kupfer (Referenzspektrum).

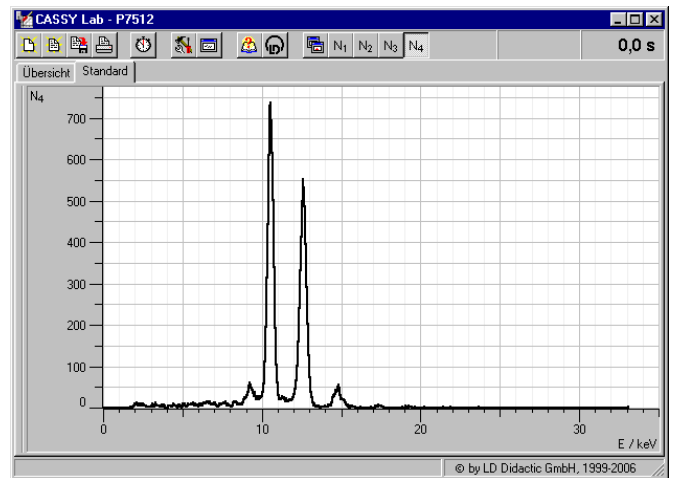


Fig.2d Fluoreszenzspektrum von Blei (Referenzspektrum).

## Auswertung

### a) Energiekalibrierung der Spektren

Die Energiekalibrierung wird an den Spektren von Kupfer und Blei aus den Referenzspektren durchgeführt.

- Mit Alt+E das Dialogfenster „Energiekalibrierung“ öffnen, „globale Energiekalibrierung“ wählen und die Energien der Cu  $K\alpha$ - (8,04 keV) und der Pb  $L\alpha$ -Linie (10,56 keV) eintragen.
- Im Popup-Menü des Diagrammfensters den Menüpunkt „Weitere Auswertungen“ → „Peakschwerpunkt berechnen“ auswählen, die Cu  $K\alpha$ -Linie markieren und das Ergebnis in das Dialogfenster „Energiekalibrierung“ eintragen.
- Anschließend den Schwerpunkt der Pb  $L\alpha$ -Linie bestimmen und eintragen.

### b) Identifizierung der Linien im Spektrum von Messing

Zur Identifizierung und Beschriftung der Linien (siehe Fig. 3a)

- Im Popup-Menü des Diagrammfensters den Menüpunkt „Röntgenenergien“ aufrufen.
- Auf das Elementsymbol Cu klicken und die Schaltfläche „Übernehmen“ wählen.
- Anschließend die Linien von Zink (Zn) und Blei (Pb) einzeichnen.

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

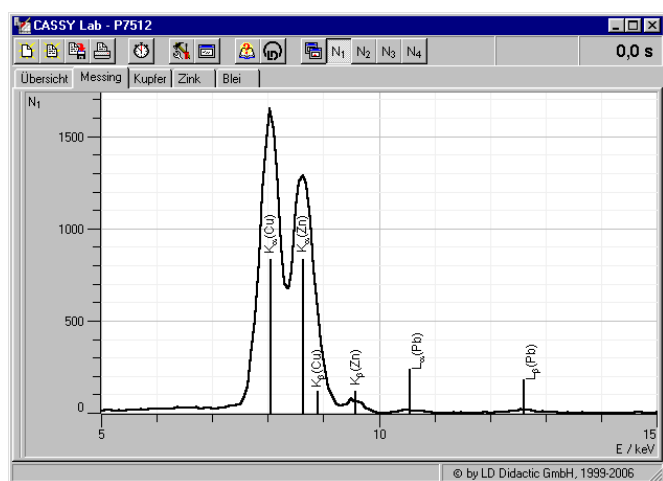


Fig. 3a Fluoreszenzspektrum der Messing-Probe mit den identifizierten Linien der Legierungskomponenten.

### c) Entfaltung der überlagerten Linien im Fluoreszenzspektrum der Messing-Probe

Die Massenanteile der Legierungskomponenten werden durch Vergleichen von Höhen der stärksten Linien in dem Fluoreszenzspektrum von Messing und den Referenzspektren berechnet. Diese Linien sind: die  $K\alpha$  von Kupfer, die  $K\alpha$  von Zink und die  $L\alpha$  von Blei.

Zur Bestimmung der Höhen der Cu  $K\alpha$  und der Zn  $K\alpha$  muss das Fluoreszenzspektrum von Messing im Energiebereich von 7,5 keV bis 9,1 keV entfaltet werden. Dafür wird das Spektrum in diesem Bereich mit drei Gaußkurven gleicher

Breite bei den bekannten Energien der Cu  $K\alpha$ -Linie ( $E = 8,04$  keV), der Cu  $K\beta$ -Linie (8,91 keV) und der Zn  $K\alpha$ -Linie (8,64 keV) angepasst.

- Im Popup-Menü des Diagrammfensters den Menüpunkt „Weitere Auswertungen“ → „Gaußkurven vorgegebener Energie“ auswählen.
- Messpunkte im Energiebereich von 7,5 keV bis 9,1 keV markieren (ohne die Pb  $L\alpha$ -Linie).

Das Resultat ist eine angepasste Kontur des Fluoreszenzspektrums (siehe Fig. 3b). Die Endwerte der Parameter sind der Statuszeile zu entnehmen und in eine Tabelle einzutragen ( $H$  in Tab.1).

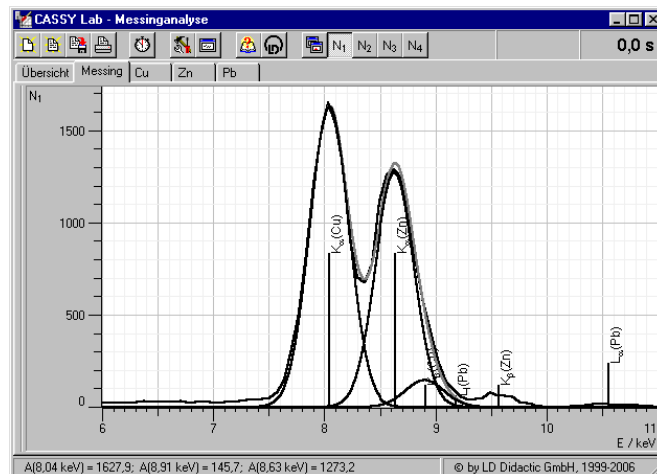


Fig. 3b Ergebnis der Anpassung des Fluoreszenzspektrums von Messing mit drei Gaußkurven (Linien) vorgegebener Energie.

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

- Im Popup-Menü des Diagrammfensters den Menüpunkt „Weitere Auswertungen“ → „Gaußkurven anpassen“ (Alt+G) auswählen.
- Die Pb  $L\alpha$ -Linie markieren (Energiebereich von 10 keV bis 11,5 keV).
- Ergebnis ( $A_1$ ) in die Tab. 1 ( $H$ ) eintragen.

### d) Bestimmung der Höhen der Linien in den Referenzspektren

- Im Popup-Menü des Diagrammfensters den Menüpunkt „Weitere Auswertungen“ → „Gaußkurven anpassen“ (Alt+G) auswählen.
- Die Cu  $K\alpha$ -Linie im Referenzspektrum markieren
- Ergebnis ( $A_1$ ) in die Tab. 1 ( $H_0$ ) eintragen.
- Anschließend die Höhen der Zn  $K\alpha$ -Linie und der Pb  $L\alpha$ -Linie in ihren Referenzspektren bestimmen und die Werte in die Tab. 1 eintragen.

### e) Bestimmung der Massenanteile

Die Massenanteile der Legierungskomponenten werden nach Gl. (1) bestimmt. Die Werte der Höhen von Peaks im Fluoreszenzspektrum von Messing ( $H$ ) und in den Referenzspektren ( $H_0$ ) sind in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1 Bestimmung der Massenanteile  $C$  der Legierungskomponenten der Messing-Probe.

Element	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	Linie	$H$	$H_0$	$\rho \cdot H/H_0$	$C$ , %
Kupfer	8,96	K $\alpha$	1628	2959	4,91	61,3
Zink	7,10	K $\alpha$	1273	3132	2,79	35,9
Blei	11,34	L $\alpha$	14,6	711	0,23	2,9

## Ergebnis

Die ermittelten Massenanteile der Legierungskomponenten der Messing-Probe stimmen mit der bekannten chemischen Zusammensetzung (CuZn39Pb3) gut überein.

Tab. 2 Vergleich der experimentellen Werten mit den angegebenen Massenanteilen der Legierungskomponenten.

Element	angegeben	experimentell
Kupfer	58%	61,3%
Zink	39%	35,9%
Blei	3%	2,9%

## 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 der K $\beta$ -Linien stimmt nicht mit diesem Verhältnis in der Probe aus reinem Zink überein. Deswegen zeigt die an den K $\alpha$ -Linien bestimmte Massenverhältnis der Legierungskomponenten einen etwas zu hohen Anteil an Kupfer.

