

Verwandte Begriffe

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

Prinzip

Verschiedene gesättigte Lösungen werden mit polychromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Die Energieanalyse der resultierenden Fluoreszenzstrahlung erfolgt 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.

Material

1 XR 4.0 expert unit Röntgengerät	09057-99	1 Waage, OHAUS TA 501, 500 g / 0,1 g	49243-93
1 XR 4.0 Goniometer	09057-10	2 Becherglas aus Polypropylen, 100 ml	36011-01
1 XR 4.0 Einschub mit Mo-Röntgenröhre	09057-60	1 Löffelspatel, Stahl, l = 120 mm	46949-00
1 XR 4.0 Blendentubus, d = 1 mm	09057-01	2 Rührstab, BORO 3.3, l = 200 mm, d = 3 mm	40485-01
1 XR 4.0 Blendentubus, d = 2 mm	09057-02	1 Makroküvetten, 4 ml, PS, 100 Stück	35663-10
1 Vielkanalanalysator	13727-99	1 Blei(II)-chlorid, 500 g	31117-50
1 XR 4.0 Röntgenenergiedetektor	09057-30	1 Kaliumbromid, 100 g	30258-10
1 XR 4.0 XRED Kabel, 50 cm	09058-32	1 Software Vielkanalanalysator	14452-61
1 Abgeschirmtes Kabel BNC, l = 750 mm	07542-11	PC, Windows® XP oder höher	
1 XR 4.0 Universal Kristallhalter für Röntgengerät	09058-02		

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



Abb. 1: P2544801

Sicherheitshinweis



Während der Arbeit mit den Chemikalien sind geeignete Schutzhandschuhe, eine Schutzbrille und geeignete Kleidung zu tragen. Detaillierte Sicherheitsinformationen entnehmen Sie bitte dem Anhang.

Aufgaben

1. Führen sie mit Hilfe der charakteristischen Strahlung der Wolfram-Röntgenröhre eine Kalibrierung des Halbleiterenergiedetektors durch.
2. Registrieren Sie die Fluoreszenzspektren von gesättigten Kaliumbromid und Bleichloridlösungen.
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 Vielkanalanalysators (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

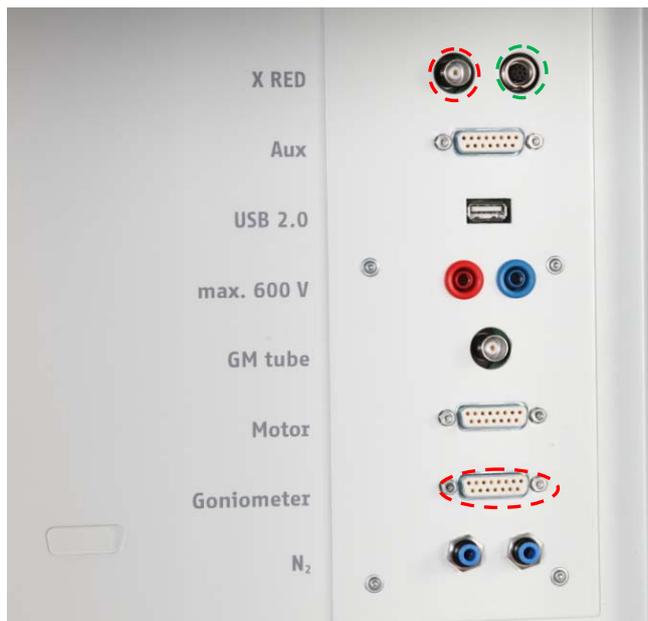


Abb. 2: Anschlüsse im Experimentierraum



Abb. 3: Anschluss des VKA

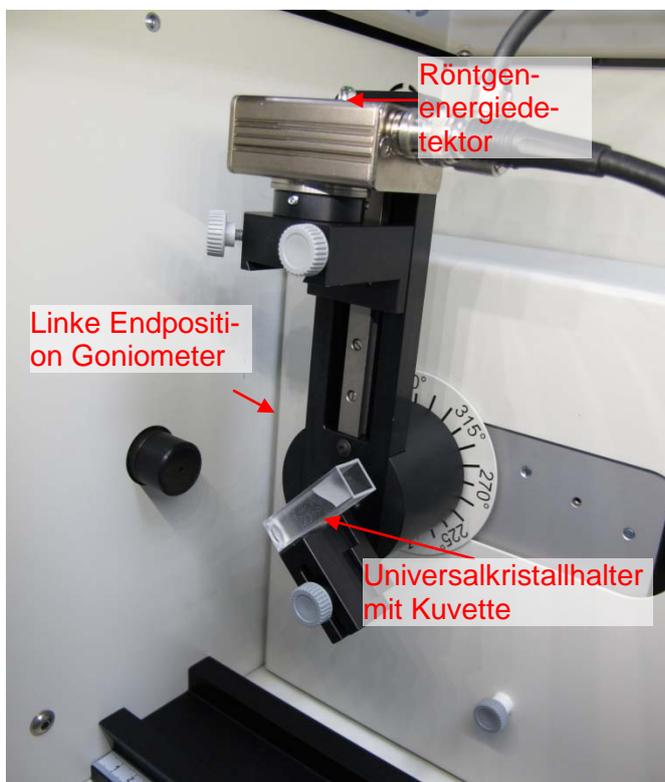


Abb. 4: Versuchsaufbau am Goniometer

- (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.
- Betriebsdaten der Wolframröntgenröhre: Anodenspannung $U_A = 25$ kV und Anodenstrom $I_A = 0,02$ mA wählen und die Röntgenstrahlung aktivieren.

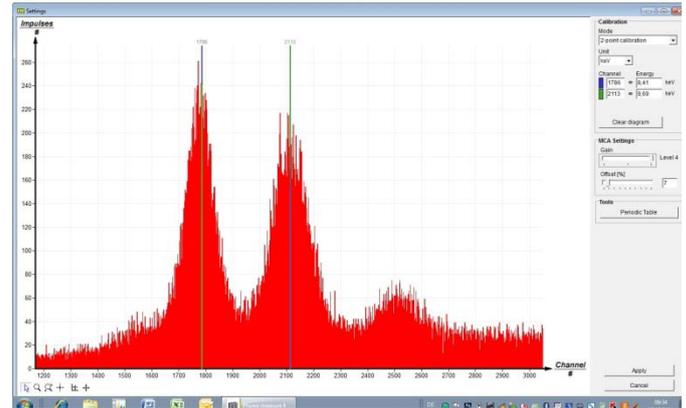


Abb. 5: Kalibrierung des VKA

- 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.

Probenherstellung

Um intensitätsreiche Fluoreszenzlinien zu erhalten, stellt man gesättigte Lösungen her. Dazu werden getrennt jeweils in 50 ml Wasser ca. 0,5 g $PbCl_2$ und ca. 32 g KBr gelöst. Mit den gesättigten Lösungen füllt man zu 3/4 die Kunststoffküvetten.

Spektrenaufnahme

- Blendentubus mit 2-mm Lochdurchmesser einsetzen,
- Goniometerblock und Detektor jeweils in ihre linken Endpositionen bringen,
- Im 2:1-Koppelmodus den Detektor auf 90° drehen (Probenaufnehmer muss dann bei 45° 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 ≤ 200 Imp./s beträgt.
- Messdauer 10 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“- CRCPress, 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).

Aufgabe 2 und 3: Registrieren Sie die Fluoreszenzspektren von gesättigten Kaliumbromid und Bleichloridlösungen und bestimmen Sie die Energien der entsprechenden Fluoreszenzlinien und vergleichen Sie sie mit entsprechenden Tabellenwerten.

Abb. 6 zeigt das Fluoreszenzspektrum von Kaliumbromid. Im Wesentlichen ist nur die intensitätsreiche charakteristische K_{α} - und K_{β} -Strahlung von Brom (Linien 3 und 4) nachzuweisen. Die Energie der charakteristischen Fluoreszenzstrahlung von Kalium liegt nahe der Empfindlichkeitsgrenze des Energiedetektors und ist deshalb hier wegen der geringen Konzentration nicht nachzuweisen. Die andeutungsweise erkennbaren Linien 1 ($E = 7,41$ keV), 2 ($E = 8,04$ keV) und 5 ($E = 16,35$ keV) stammen von Nickel und Kupfer. Die gestreute Primärstrahlung erzeugt nämlich an den Materialkomponenten Nickel und Kupfer des Detektorgehäuses Fluoreszenzstrahlung, die zusätzlich vom Detektor registriert wird.

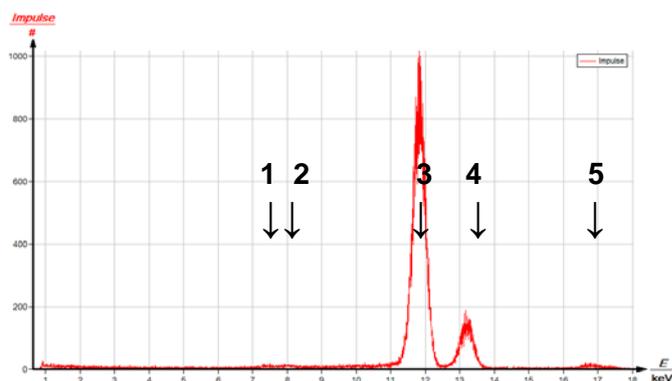


Abb. 6: K_{α} - und K_{β} -Fluoreszenzlinien von Brom

In Abb.7 ist anhand der Bromlinien exemplarisch die Auswertemethode dargestellt.

Abb. 8 zeigt das Fluoreszenzspektrum der Bleichloridlösung. Die Linien 1, 3 und 7 sind wieder den Elementen Nickel, Kupfer und Molybdän zuzuordnen. Die übrigen Linien gehören zur charakteristischen L -Röntgenstrahlung von Blei. Die Energie der Fluoreszenzstrahlung von Chlor liegt unterhalb der Nachweisempfindlichkeit des Detektors.

Die Auswertung der Spektren aus den Abb. 6 und 8 enthält die Tabelle 1.

Die $L_{\gamma 1}$ -Linie (Linie 6) wird zur hochenergetischen Flanke deutlich unsymmetrisch. Dieses ist auf die hier nicht zu trennenden, intensitätsschwächeren $L_{\gamma 2,3}$ -Linien von Blei mit einer etwas höheren Energie zurückzuführen.

Tabelle 1: Zuordnung der charakteristischen Fluoreszenzlinien von Kaliumbromid und Bleichlorid.

Ordnungszahl Z	Element	Linie	$E_{exp.} / \text{keV}$	$E_{lit.} / \text{keV}$	Übergang
35	Br	3	11,90	11,92	$KL_{2,3} - K_{\alpha}$
		4	13,26	13,29	$KM_3 - K_{\beta}$
82	Pb	3	9,18	9,18	$L_3M_1 - L_1$
		4	10,52	10,45 / 10,55	$L_3M_{4,5} - L_{\alpha,1,2}$
		5	12,59	12,61	$L_2M_4 - L_{\beta 1}$
		6	14,75	14,76	$L_2N_4 - L_{\gamma 1}$

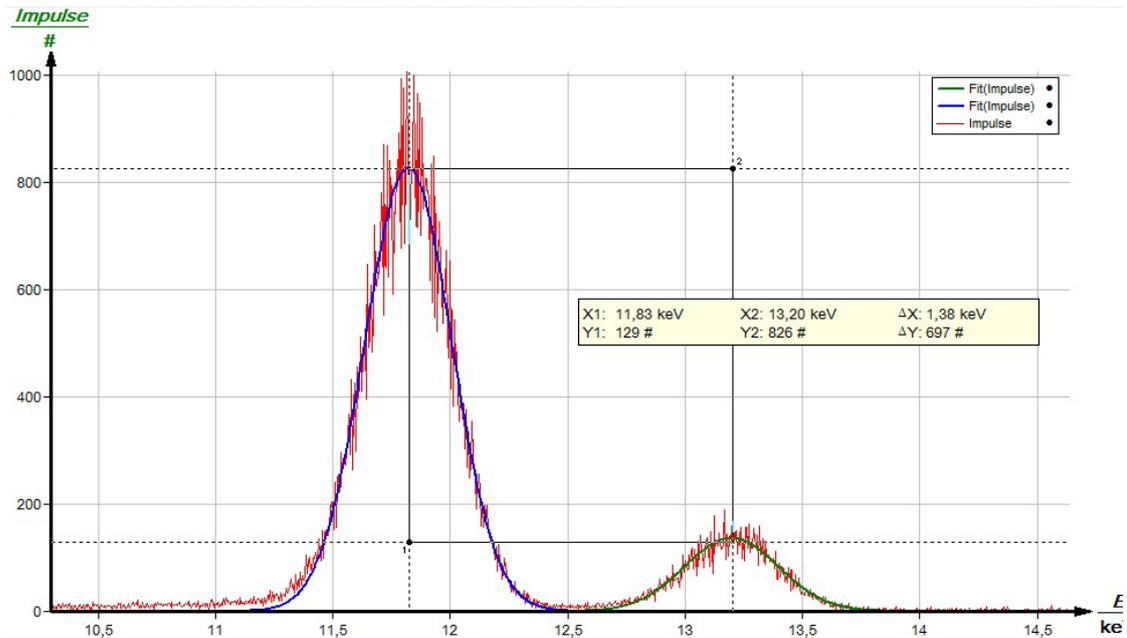


Abb. 7: Gezoomte Darstellung mit gefitteter Normalverteilung der K_{α} - und K_{β} -Linien von Brom

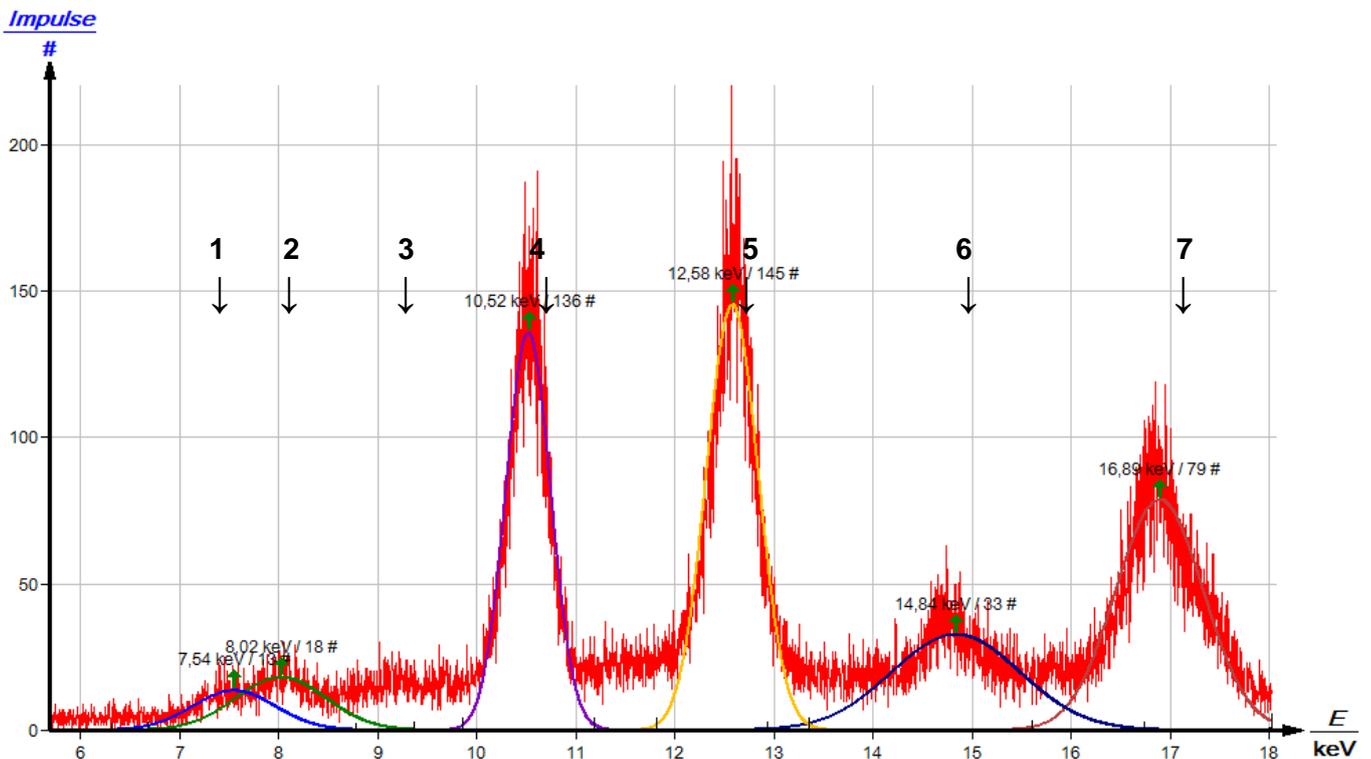


Abb. 8: L -Fluoreszenzlinien von Blei

Entsorgung

Schwermetallhaltige Abfälle nicht in den Hausmüll entsorgen.

Anhang**Gefahrensymbol und Signalwort****H-Sätze: Gefährdungen****P-Sätze: Sicherheitshinweise****Blei-(II)-chlorid (PbCl₂)****Danger**

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

H332: Gesundheitsschädlich bei Einatmen
H360: Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.

H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.

H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

P201: Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.

P273: Freisetzung in die Umwelt vermeiden

P308 + P313: Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P501: Inhalt / Behälter ... zuführen.

Kaliumbromid (KBr)

H315 Verursacht Hautreizungen.

H319 Verursacht schwere Augenreizung.

H335 Kann die Atemwege reizen.

P261 Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.

P305 + P351 + P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.