Verwandte Begriffe

Brems- und charakteristische Röntgenstrahlung, Energieniveaus, Fluoreszenzausbeute, Absorption von Röntgenstrahlung, Augereffekt, Streuung von Röntgenstrahlung, Matrixeffekte, Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt, Halbleiterenergiedetektoren, Vielkanalanalysatoren.

Prinzip

Lösungen mit bekannten Elementkonzentrationen werden mit polychromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Die Energie und Intensitätsanalyse der resultierenden Fluoreszenzstrahlung der gelösten Elemente erfolgt mit Hilfe eines Halbleiterdetektors und eines nachgeschalteten Vielkanalanalysators. Um unbekannte Elementkonzentrationen der Lösungen bestimmen zu können, wird eine Kalibration durchgeführt. Dazu trägt man die bekannten Elementkonzentrationen der Kalibrierlösungen gegen die entsprechenden Fluoreszenzintensitäten der gelösten Elemente auf.

Material

1	XR 4.0 expert unit, Röntgengerät	09057-99	3	Meßpipette 10 ml,Teilg. 0,1 ml	36600-00
1	XR 4.0 Goniometer	09057-10	1	Pipettierball	36592-00
1	XR 4.0 Einschub mit Mo-Röntgenröhre	09057-60	1	Rollrandgläser	33622-03
1	XR 4.0 Blendentubus d = 1 mm	09057-01	3	Becherglas, BORO 3.3, 250 ml, n. F.	46054-00
1	XR 4.0 Blendentubus d = 2 mm	09057-02	1	Löffelspatel, Stahl, l = 120 mm	46949-00
1	Vielkanalanalysator	13727-99	2	Rührstab, l = 200 mm, d = 3 mm	40485-01
1	XR 4.0 Röntgenenergiedetektor	09058-30	1	Makroküvetten, 4 ml, PS, 100 Stück	35663-10
1	XR 4.0 XRED Kabel, 50 cm	09058-32	1	Kaliumbromid, 100 g	30258-10
1	Abgeschirmtes Kabel BNC, l = 750 mm	07542-11	1	Wasser, destilliert, 5 l	31246-81
1	XR 4.0 Universal Kristallhalter für Röntgengerät	09058-02	1	measure software Vielkanalanalysator	14452-61
1	Waage, OHAUS TA 501, 500 g/0,1 g	49243-93		PC, Windows® XP oder höher	

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

Abb. 1: P2545101

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

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 Molybdän-Röntgenröhre eine Kalibrierung des Halbleiterenergiedetektors durch.
2. Registrieren Sie die Fluoreszenzspektren von Kaliumbromidlösungen mit unterschiedlicher Konzentration.
3. Bestimmen Sie die Intensität der charakteristischen Bromstrahlung jeweils aus den Spektren.
4. Erstellen Sie aus den Konzentrationswerten und der Intensität der zugehörigen Fluoreszenzstrahlung eine Kalibrierfunktion.

Hinweis

Beim Umgang mit und der Entsorgung von Chemikalien sind die entsprechenden Sicherheitsvorschriften zu befolgen.

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

Abb. 2: Anschlüsse im Experimentierraum

Abb. 3: Anschluss des VKA

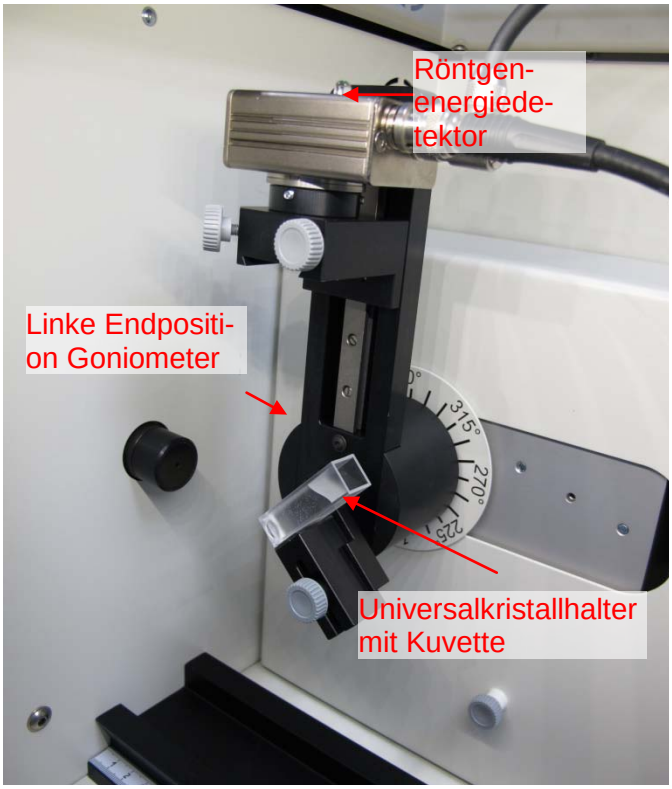

Abb. 4: Versuchsaufbau am Goniometer

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

Schwenkbereich gewährleistet ist.
- Verbindung zwischen VKA und Rechner mit Hilfe des USB-Kabels herstellen.

Durchführung

Kalibrierung des VKA

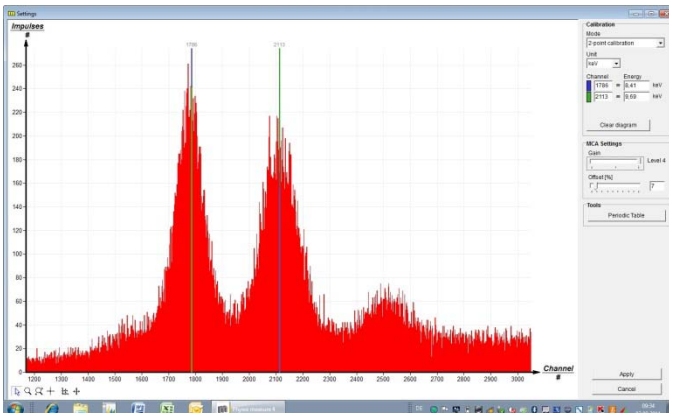

Abb. 5: Kalibrierung des VKA

- (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.
- 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.

Probenherstellung

Zur Durchführung von zwei Messreihen werden zwei Stammlösungen unterschiedlicher Startkonzentrationen hergestellt.

Stammlösung 1 (geringe KBr-Konzentration): 10 g KBr /100 ml destilliertes H_2O

Stammlösung 2 (gesättigte KBr-Lösung): ca. 65 g KBr /100 ml destilliertes H_2O.

Die abgewogenen Kaliumbromid-Mengen werden getrennt in die zuvor mit 100 ml Wasser gefüllten Bechergläser gegeben. Durch Rühren mit dem Glasstab ist dafür zu sorgen, dass das Kaliumbromid vollständig gelöst wird.

Beginnend mit der Stammlösung 1 werden nun verdünnte Lösungen hergestellt.

Um davon jeweils 10 ml definiert herstellen zu können, wird zum Abmessen des Wassers und der Lösung je eine der auf Auslauf justierten Meßpipetten (mit wechselweise aufgesetztem Pipettierball) verwendet. Die beiden Flüssigkeitsmengen werden in ein Rollrandglas gefüllt. Es ist wichtig, dass die neue Lösung sorgfältig durchmischt wird.

Mit der gut durchmischten Lösung füllt man zu ¾ eine Kunststoffküvette.

Für eine 2. Messreihe werden aus der Stammlösung 2 in gleicher Weise Lösungen mit geringerer Konzentration hergestellt.

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

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 Molybdänröntgenröhre: Anodenspannung U_a = 35 kV und Anodenstrom i_a = 1 mA (i_a = 0,7 mA für die 2. Messreihe).
- Messdauer 5 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
- „Skalierte Normalverteilung“ aussuchen und übernehmen
- Linienschwerpunkt mit Funktion „Vermessen “ bestimmen.

Theorie und Auswertung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse eignet sich besonders zur Bestimmung von Elementen und deren Konzentration in Flüssigkeiten. So lassen sich z.B. die Konzentrationen von Schwermetallen in Abwässern mit dieser Nachweismethode bestimmen.

Um die Konzentration von Elementen in einer Probe bestimmen zu können, muss zuerst eine qualitative Analyse durchgeführt werden. Dabei ist bei der Zuordnung von Fluoreszenzlinien in Betracht zu ziehen, 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). Außerdem gilt der Hinweis, dass jedes Element Gruppen von Röntgenlinien aufweist, die in einem bestimmten Intensitätsverhältnis stehen.

Wird beispielsweise eine Linie als K_α-Linie eines Elementes angenommen, so muss, sofern keine Überlagerung durch eine Linie eines anderen Elementes vorliegt, die entsprechende K_β-Linie im richtigen Intensitätsverhältnis zu detektieren sein. Sind die Linien den Elementen zugeordnet, so erlaubt die Linienintensität Rückschlüsse auf die Konzentration der Elemente.

Direkte Konzentrationsbestimmungen werden in der Regel durch sog. Matrixeffekte erschwert, denn die von der Primärstrahlung angeregte Fluoreszenzstrahlung ist nicht nur eine Funktion der Elementkonzentration, sondern auch eine Funktion von der Elementkombination. Ändert man z.B. bei Flüssigkeiten das Lösungsmittel, so kann bei gleicher Konzentration des interessierenden Elements dessen Fluoreszenzintensität verschieden sein.

Deshalb erfolgt in der praktischen Anwendung die quantitative Analyse durch Vergleich mit in Rechnern abgelegten Kalibrierfunktionen, die mit zum Teil zertifizierten Referenzproben erstellt worden sind.

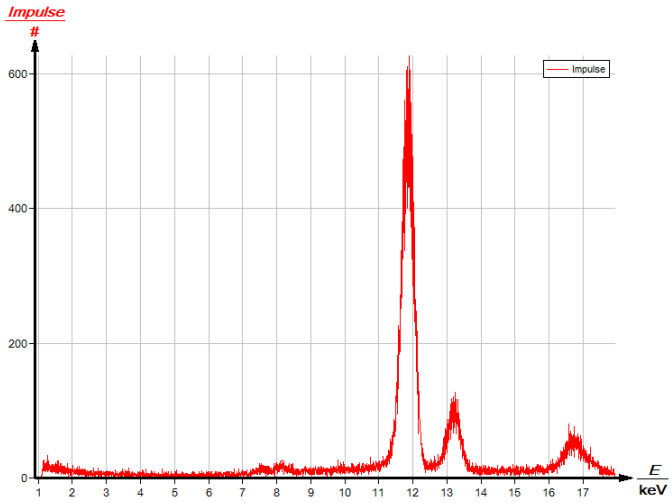

Abb. 6 : Fluoreszenzspektrum einer Kaliumbromidlösung

Aufgabe 2: Registrieren Sie die Fluoreszenzspektren

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

von Kaliumbromidlösungen mit unterschiedlicher Konzentration.

Abb. 6 zeigt das Fluoreszenzspektrum einer wässrigen Kaliumbromidlösung. In Abb. 7 ist exemplarisch an den charakteristischen Fluoreszenzlinien des Kaliumbromids die oben geschilderte Methode zur Auswertung dieser Kurven dargestellt.

Die experimentell bestimmten Energiewerte der Linien mit einem Vergleich der entsprechenden Tabellenwerte enthält die Tabelle 1.

Die Linien 1 (E = 7,5 keV) und 2 (E = 8,1 keV) stammen von Nickel bzw. von Kupfer, da die gestreute

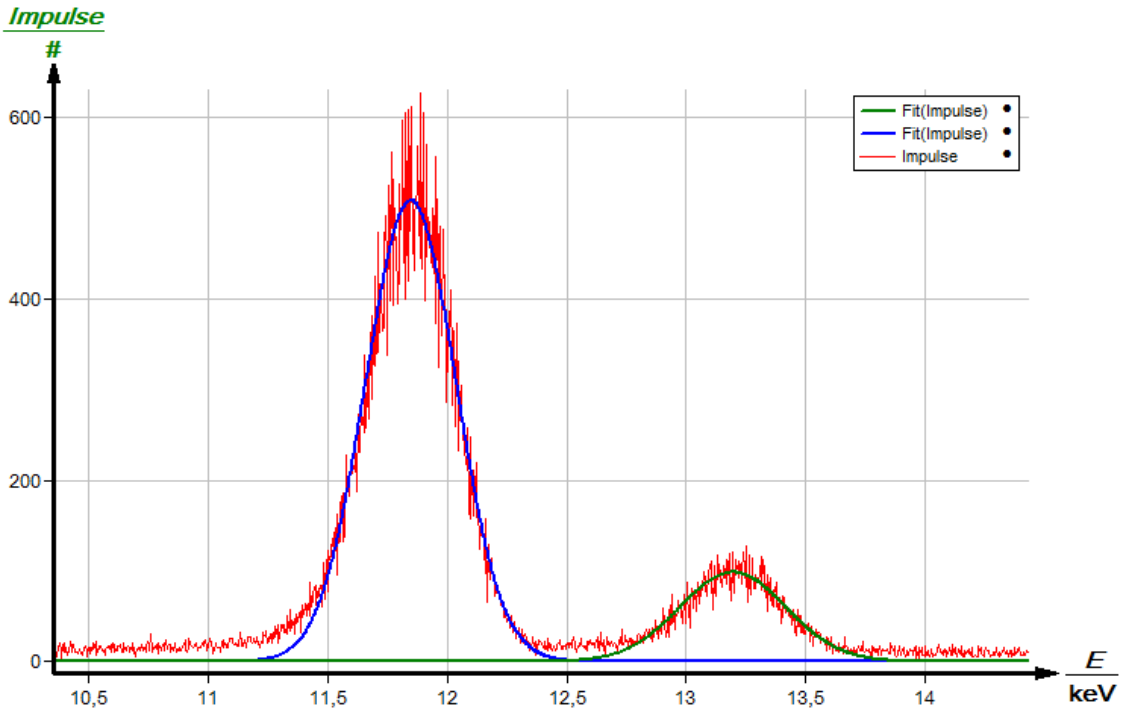

Abb. 7 : Gezoomte Darstellung mit gefitteter Normalverteilung der K_α- und K_β-Linien von Brom

Primärstrahlung an den entsprechenden Materialkomponenten des Detektorgehäuses zusätzliche Fluoreszenzstrahlung erzeugt, die ebenfalls vom Detektor registriert wird. Die Linie 5 (E = 16,7 keV) ist der comptongestreuten Mo-K_α-Primärstrahlung zuzuordnen. Die Energie der charakteristischen Fluoreszenzstrahlung von Kalium liegt nahe der Empfindlichkeitsgrenze des Energiedetektors und ist deshalb hier wegen der geringen Konzentration nicht nachzuweisen.

Aufgabe 3 und 4: Bestimmen Sie die Intensität der charakteristischen Bromstrahlung jeweils aus den Spektren und erstellen Sie aus den Konzentrationswerten und der Intensität der zugehörigen Fluoreszenzstrahlung eine Kalibrierfunktion.

Abb. 8 zeigt für eine nicht zu stark konzentrierte Lösung (Messreihe mit Stammlösung 1) den linearen Verlauf der Intensität der K_α-Linie von Brom (mit Berücksichtigung der Untergrundintensität) als Funktion der Bromkonzentration. Anhand dieser Kalibrierung kann nun die Bromkonzentration anderer Bromlösungen bestimmt werden.

Allerdings kann man nicht davon ausgehen, dass diese Kalibrierungsfunktion für alle Konzentrationsbereiche verwendbar ist. Denn wie die Auswertung der entsprechenden Messreihe mit der gesättigten Stammlösung 2 zeigt (Abb. 9), haben bei Flüssigkeiten die Kalibrierfunktionen nur einen eingeschränkten Gültigkeitsbereich. Bei stark gesättigten Lösungen wird der lineare Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration durch Matrixeffekte verletzt.

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

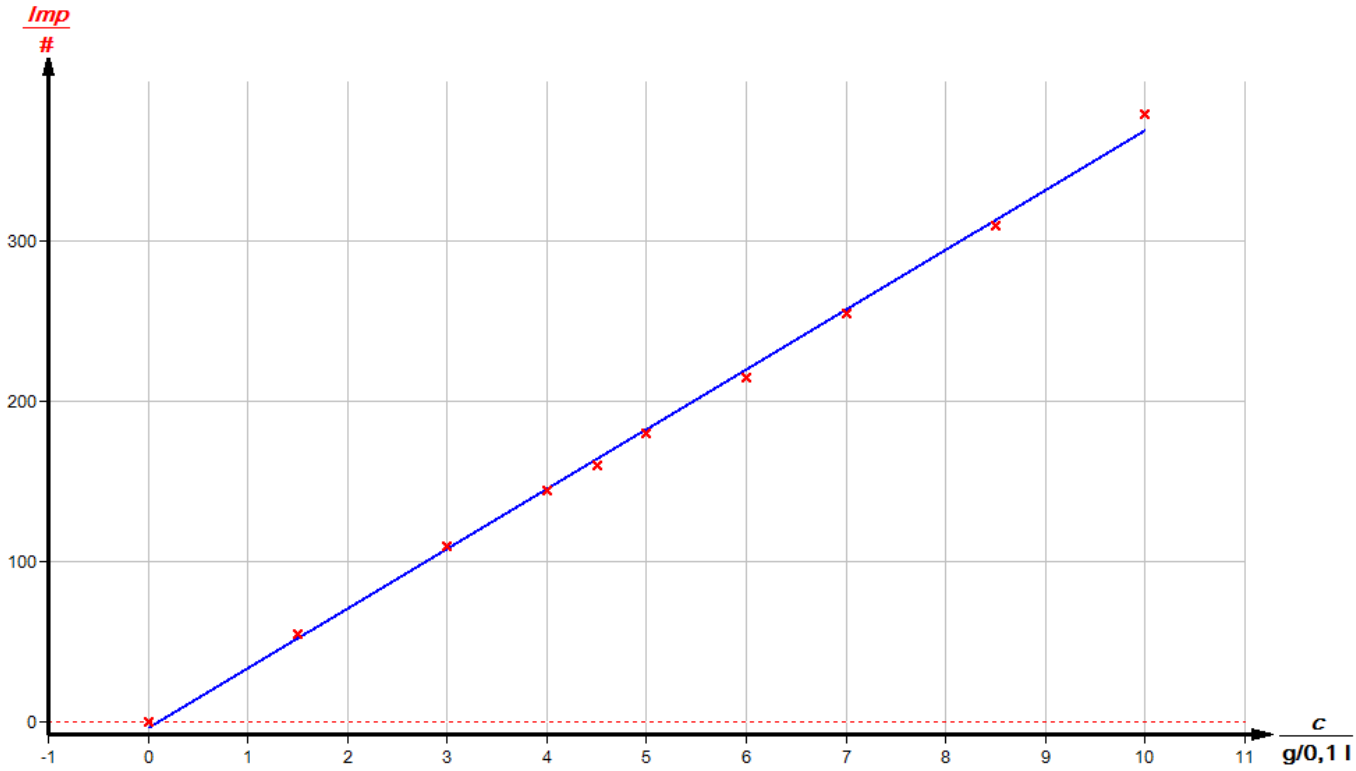

Fig. 8: Kalibrierfunktion einer KBr-Lösung geringer Konzentration.

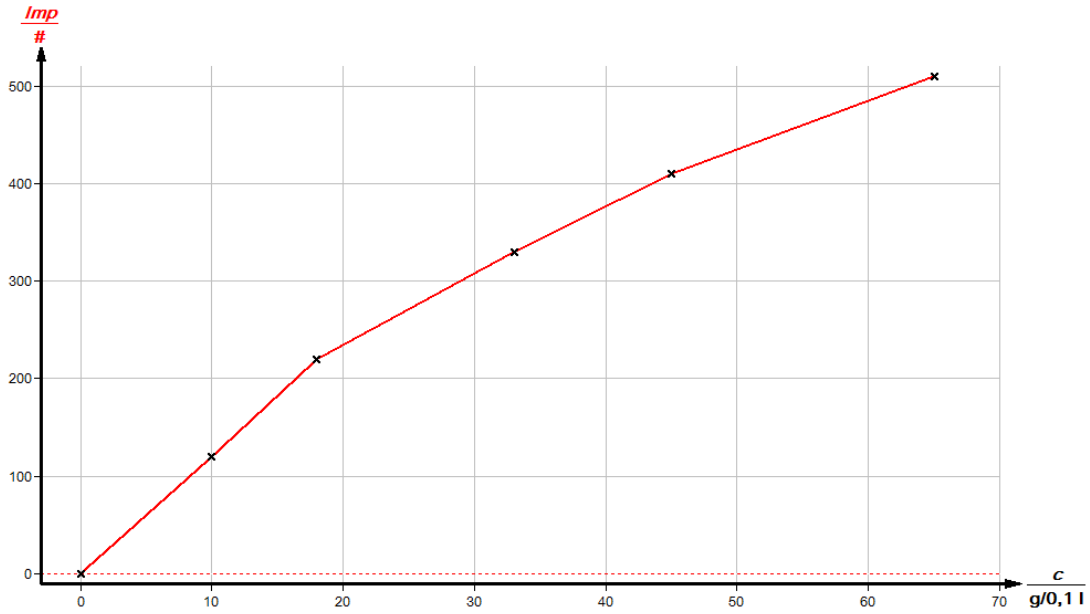

Fig. 9: Kalibrierfunktion einer KBr-Lösung starker Konzentration.

Tabelle 1: Energie der Fluoreszenzlinien von Brom

Linie	$E_{exp.}$ / keV	$E_{lit.}$ / keV
3-K_α	11.90	11.92
4-K_β	13.26	13.29

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

Entsorgung

Schwermetallhaltige Abfälle nicht in den Hausmüll entsorgen.

Anhang

Gefahrensymbol und Signalwort	H-Sätze: Gefährdungen	P-Sätze: Sicherheitshinweise
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.

P2545101 PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved