

# Mikroanalyse auf röntgenspektroskopischem Wege.

Von G. v. Hevesy.

Aus dem Institut für physikal. Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Eingelangt am 14. April 1930.)

Die Methoden der Mikroanalyse, zu deren Entwicklung Professor EMICH in so hohem Maße beitrug, haben durch die röntgenspektroskopische Analyse eine wesentliche Bereicherung erfahren. Von den leichtesten Elementen abgesehen, ist die Wellenlänge der Röntgenemissionslinien von der chemischen Verbindung, in welcher das Element vorliegt, praktisch unabhängig und das Auftreten solcher Linien an einer bestimmten Stelle zeigt somit eindeutig das Vorhandensein des gesuchten Elementes an. Etwa 1 mg Analysesubstanz genügt bereits zur Ausführung einer Bestimmung und da das Vorhandensein von 1‰ (und oft weniger) des gesuchten Elementes in der Analysesubstanz ohne Schwierigkeiten bestimmt werden kann, gelingt der Nachweis von  $\frac{1}{1000}$  mg und eventuell auch noch wesentlich geringerer Mengen. Es liegt demnach in der röntgenspektroskopischen Analyse eine Methode vor, die wir mit Recht als eine mikroanalytische bezeichnen können. Die wichtigsten Anwendungsgebiete der geschilderten Methode sind Mineralanalysen und die Analyse von Legierungen. Von den zahlreichen Untersuchungen, die über die röntgenspektroskopische Analyse vorliegen, soll nur die Untersuchung von HADDING erwähnt werden, der zum erstenmal die Röntgenspektroskopie zur Untersuchung von Mineralen angewandt hat, sowie die von V. M. GOLDSCHMIDT und THOMASEN, die eine sehr ausgedehnte Untersuchung über das Vorhandensein und die Verteilung der einzelnen seltenen Erdelemente in Mineralen angestellt haben, und, was die röntgenspektroskopi-

sche Analyse von Legierungen betrifft, die Untersuchungen von GLOCKER. Die röntgenspektroskopische Analyse erlangt die größte Bedeutung beim Nachweis solcher Elemente, die sich mit Hilfe der übrigen analytischen Methoden überhaupt nicht oder nur mit großen Schwierigkeiten nachweisen lassen, wie der seltenen Erden, des Zirkoniums, Hafniums, Niobs, Tantals usw., sowie überhaupt beim Nachweis sehr geringer Mengen der meisten Elemente.

Beim röntgenspektroskopischen Nachweis sucht man meistens das Vorhandensein der stärksten ( $\alpha_1$ ) Linie des K- oder L-Spektrums nachzuweisen; die Intensität der K  $\alpha_1$ -Linie übersteigt die der L  $\alpha_1$ -Linie. Da aber die Erregung der K-Linien der schweren Elemente das Anlegen hoher Spannungen an die Röntgenröhre fordert, die in vielen Fällen nicht zugänglich sind, ferner das Arbeiten mit sehr hohen Spannungen manche Nachteile mit sich bringt, zieht man für den Nachweis schwerer Elemente das Aufsuchen des L-Spektrums dem des K-Spektrums vor. Die Anwendung von etwa 30 kV genügt dann auch im Falle der schwersten Elemente.

Häufig wird man aus dem Auftreten der erwarteten Linie bereits auf das Vorhandensein des gesuchten Elementes schließen können, in anderen nur, wenn mehrere Linien nachweisbar sind (etwa neben der L  $\alpha_1$ - die nächststärkste L  $\beta_1$ -Linie). Um der Gefahr einer etwaigen Koinzidenz zu entgehen, über deren Möglichkeit uns Tabellen des grundlegenden SIEGBAHN'schen Buches über Röntgenspektroskopie aufklären, ist häufig das Aufsuchen mehrerer Linien erwünscht, insbesondere aber im Falle des Vorliegens schwacher Linien, bei denen auch die Möglichkeit vorhanden ist, daß sie ihre Existenz Strukturbildern des Kristalls verdanken. Ein wichtiges Hilfsmittel der röntgenspektroskopischen Identifizierung der Elemente bildet in zweifelhaften Fällen der Vergleich der Intensitäten der erhaltenen Linien. Bei genügend kräftiger Exponierung, und wenn man sich nicht gerade an der Grenze der Nachweisbarkeit befindet, tritt neben der L  $\alpha_1$ -Linie auch das zweite Glied der  $\alpha$ -Dublette, die  $\alpha_2$ -Linie auf. Die Distanz der zwei Linien auf der photographischen Platte und das Intensitätsverhältnis (in der Gegend von 8:1 für die L-, von 3:1 für die K-Dublette) eignen sich vorzüglich zur Charakterisierung des gesuchten Elementes, die eine einfache Entscheidung auch in so außerordentlichen Fällen gestattet, wie wir zum

Beispiel unter Umständen beim Nachweis des Hafniums bei Anwendung hoher Spannungen antreffen. Durch eine ganz merkwürdige Koinzidenz liegt die *La*-Dublette des Hafniums (1566,1 und 1577,0 X. E.) in der Nähe der *K $\alpha$* -Dublette des Zirkoniums (784,1 und 788,3) in zweiter Ordnung, in welcher ja die letzteren Wellenlängen mit 2 multipliziert auftreten (als 1568,2 und 1576,6). Auch wenn die scharfe Ausmessung der Linien zur Entscheidung, ob Hafniumlinien vorliegen, nicht genügen sollte, läßt sich die Entscheidung sowohl dadurch erbringen, daß die Entfernung der zwei *K*-Linien größer, wie auch dadurch, daß ihr Intensitätsverhältnis wesentlich kleiner als das der *L*-Linien ist. Erniedrigung der Spannung oder Ausblendung der viel weicheren *HfL*-Strahlen bieten andere Möglichkeiten, die Entscheidung zu treffen.

Die Mikroanalyse auf röntgenspektroskopischem Wege hat ferner den Vorteil, daß sie auch eine quantitative Bestimmung zuläßt. Um dies zu erzielen, wird der zu analysierenden Probe eine geeignete Vergleichssubstanz beigelegt und die Stärken der Linie des zu bestimmenden Elementes und der des Vergleichselementes verglichen. Die quantitative Bestimmung erfolgt mit der Genauigkeit von wenigen Prozenten, das heißt beim Nachweis von z. B. 1‰ des Elementes beträgt der Fehler wenige Einheiten in der fünften Dezimale der Gesamtanalyse. Begnügt man sich mit einer Schätzung der Quantität des gesuchten Elementes, so kann der erwähnte Kunstgriff vermieden werden. Auch die Verfolgung der Absorption des Spektrums in der Analysensubstanz wird zum analytischen Nachweis der Elemente herangezogen.

---