

Zur Röntgenfluoreszenzanalyse, 4. Mitt.:

Die Verwendung von Sekundärstrahlung zum Nachweis von Halogen und Schwefel in gasförmigen Proben

Von

E. Schnell*

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Mai 1965)

Die Absorption charakteristischer Röntgenstrahlung leichter Elemente wird zum qualitativen Nachweis von Halogen und Schwefel in gaschromatographisch getrennten, flüchtigen Verbindungen herangezogen.

The absorption of characteristic X-rays of light elements serves as a qualitative detector for halogens and sulfur in volatile compounds separated by gas chromatography.

Neben der Wärmeleitfähigkeitszelle, die seit der Einführung der gaschromatographischen Mikroanalyse durch *Cremer* und *Prior*¹ als meist verwendeter Detektor in Gebrauch ist, finden in zunehmendem Maße selektive Detektoren zur Anzeige bestimmter Elemente oder Verbindungen Anwendung. So können mit einem selektiven Halogendetektor² halogenhaltige Kohlenwasserstoffe in sehr niedriger Konzentration nachgewiesen und von anderen Kohlenwasserstoffen unterschieden werden.

Im Rahmen der Untersuchung der Absorption weicher Röntgenstrahlung durch leichte Elemente wird im folgenden gezeigt, daß man die Absorption charakteristischer Strahlungen durch gasförmige Verbindungen, die Halogene oder Schwefel enthalten, vornehmlich halogenierte Kohlenwasserstoffe, zur Identifizierung dieser Substanzen heranziehen kann.

* Frau Professor Dr. *Erika Cremer* zum Geburtstag gewidmet.

¹ *E. Cremer* und *F. Prior*, *Z. Elektrochem.* **55**, 66 (1961).

² *E. Cremer*, *Th. Kraus* und *E. Bechtold*, *Chem. Ing. Techn.* **33**, 632 (1961).

Die Absorption von Röntgenstrahlung steigt näherungsweise mit der 3. Potenz der Ordnungszahl des Absorbers und ebenso mit der 3. Potenz der Wellenlänge an³; dieser Anstieg zeigt lediglich an den Absorptionskanten eine Unstetigkeit (vgl. Abb. 1). Die Messung der Absorption von

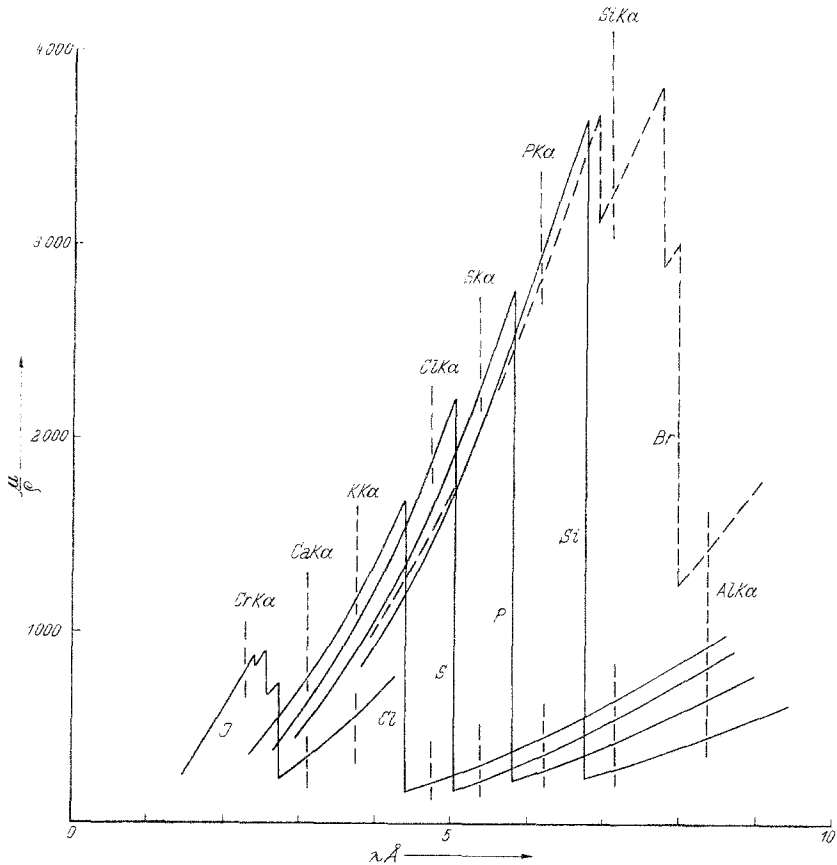


Abb. 1. Absorptionssprünge der untersuchten Elemente und Wellenlängen der verwendeten $K\alpha$ -Strahlungen

Strahlungen, die nahe vor und hinter der Absorptionskante liegen, zeigt Unterschiede, die für jedes gesuchte Element charakteristisch sind. So wird Wasserstoff oder Helium z. B. Chlor-K-Strahlung praktisch nicht schwächen, während sie von schwefelhaltigen Substanzen sehr stark absorbiert wird, da die Wellenlängen der Chlor-K-Strahlung nahe vor der Absorptionskante des Schwefels liegen. Chlor und dessen Verbindungen werden, ähnlich dem Kohlenstoff, geringere Absorption zeigen.

³ Vgl. K. Sagel, „Tabellen zur Röntgen-Emissions- und Absorptionsanalyse“, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, S. 7f.

Hieraus ergibt sich folgende Anwendung: Man durchstrahlt eine Kapillare, durch die man das aus einer chromatographischen Säule kommende Gasgemisch (Trägergas Wasserstoff oder Helium) leitet, mit der Fluoreszenzstrahlung eines bestimmten Elementes und mißt die Intensität der am Ende der Kapillare austretenden Röntgenstrahlung. Durch Wechseln der Probe kann dabei eine bestimmte charakteristische Strahlung gewählt werden. Die Schwächung der Röntgenstrahlung folgt dem Absorptionsgesetz

$$J = J_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot d},$$

(μ = Massenabsorptionskoeffizient, d = Schichtdicke in cm). Ein Überblick über die Abhängigkeit der Massenabsorptionskoeffizienten von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung läßt sich aus Abb. 1 gewinnen (vgl. 4).

Da besonders bei leichten Elementen der Anteil der $K\beta$ -Strahlung gegenüber dem der $K\alpha$ -Strahlung sehr gering ist⁵ (bei S 4,3% und bei Al 1,9%) und die kurzwellige Bremsstrahlung durch Impulshöhen-diskriminierung praktisch ausgeschaltet werden kann, wird für qualitative Vergleiche die Gesamtstrahlungsintensität als von $K\alpha$ stammend angenommen. Die langwellige Al- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 8,339 \text{ \AA}$) ergibt Absorptionswerte, und damit „Zacken“ im Zeit — Intensitätsdiagramm, die nur von Menge und Ordnungszahlen der Atome in den untersuchten Substanzen abhängig sind.

Cl- $K\alpha$ -Strahlung z. B. wird besonders stark von schwefelhaltigen Substanzen absorbiert, während diese Substanzen S- $K\alpha$ -Strahlung wenig absorbieren.

Chlor, Schwefel, Phosphor oder Silicium lassen sich durch Vergleich der „Chromatogramme“ unter Verwendung verschiedener Strahlungen meist eindeutig nachweisen. Ähnliches gilt auch für Jod und Brom.

Abb. 2 zeigt, wie durch Anwendung verschiedener Strahlungen die Absorption der Komponenten einer Mischung zur Unterscheidung von chlor- und schwefelhaltigen Verbindungen von reinen Kohlenwasserstoffen verwendet werden kann.

Während Si-K- oder S-K-Strahlung den mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor aufgenommenen ähnliche Diagramme ergeben, wird die Cl-K-Strahlung durch Schwefel besonders stark, die K-K-Strahlung sehr stark von Chlor, aber auch von Schwefel relativ stark absorbiert.

⁴ H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow und P. D. Zemaný, „X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry“, Wiley, New York 1960, S. 313ff.

⁵ E. Schnell, Mh. Chem. 94, 703 (1963).

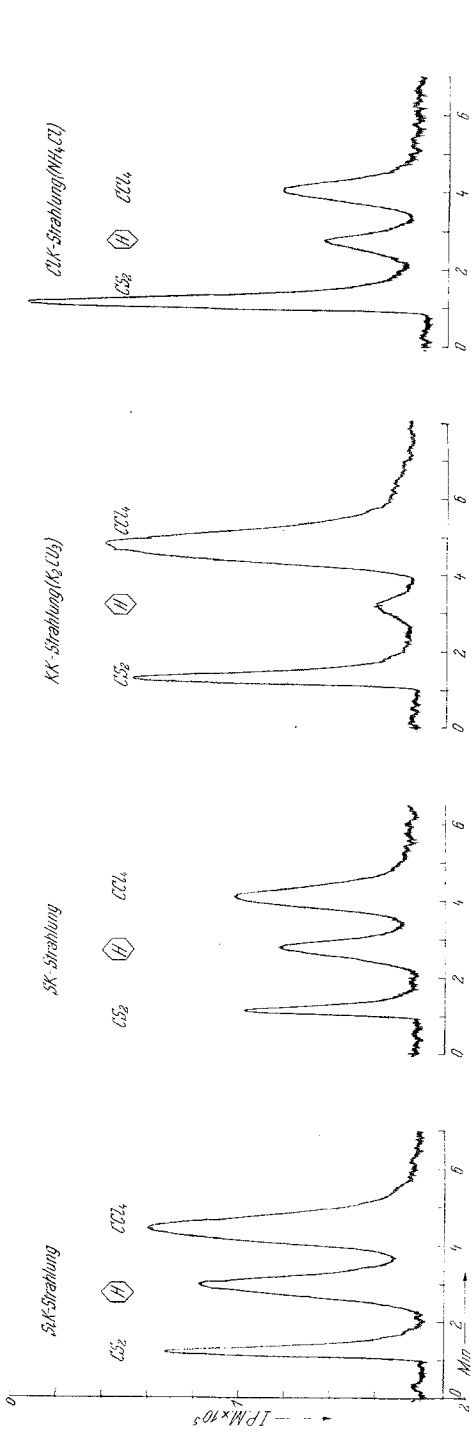


Abb. 2. Absorption von weicher Röntgenstrahlung verschiedener Wellenlänge durch gaschromatographisch getrennte Bestandteile einer gleiche Molverhältnisse enthaltenden Mischung von Schwefelkohlenstoff, Cyclohexan und Tetrafluorkohlenstoff

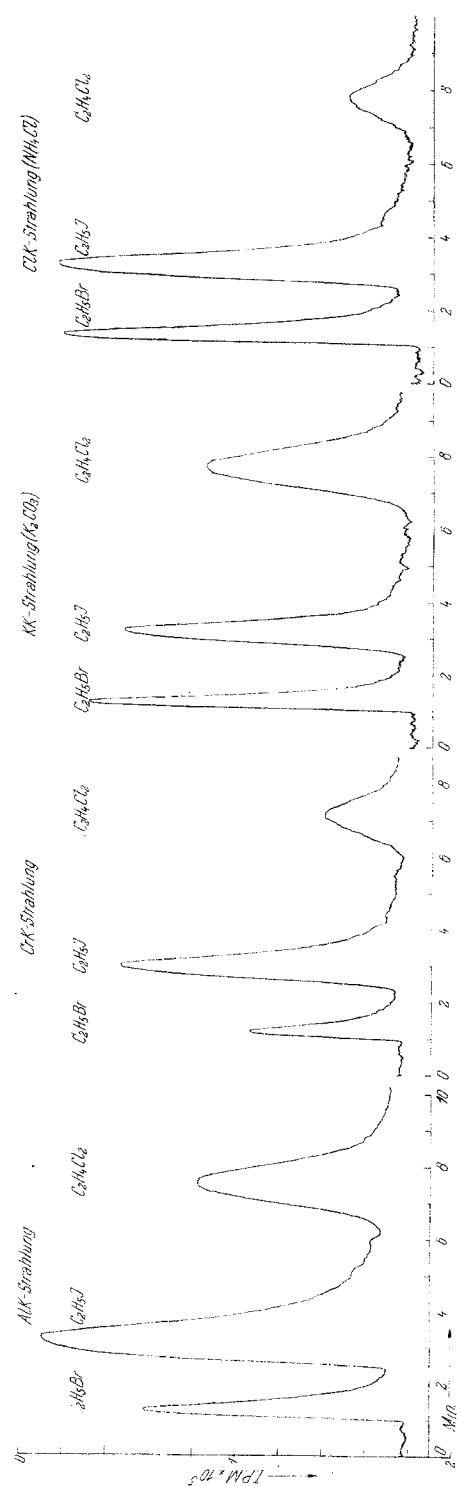


Abb. 3. Absorption von weicher Röntgenstrahlung verschiedener Wellenlänge durch gaschromatographisch getrennte Bestandteile einer gleiche Molverhältnisse enthaltenden Mischung von Äthylbromid, Äthyldi- und Dichloräthan

Abb. 3 zeigt die unterschiedliche Empfindlichkeit für verschiedene Halogene enthaltende Kohlenwasserstoffe bei Verwendung verschiedener Strahlungen. Die langwellige Al-K-Strahlung ergibt wiederum Absorptionswerte, die Menge und Atomgewichten der Substanzen proportional sind. Cr-K-Strahlung wird besonders stark von Jod, K-K-Strahlung von Chlor absorbiert, während Cl-K-Strahlung von Chlor nur wenig geschwächt wird.

Die Empfindlichkeit der beschriebenen Methode reicht nicht an die anderer Detektoren heran, dürfte aber durch apparative Änderungen allein an die normaler Wärmeleitfähigkeitsdetektoren herankommen. Die Reproduzierbarkeit ist — auch über lange Zeiträume — gut. Die mit einer 50 cm langen Kapillare erzielte Nachweisgrenze liegt z. B. für Schwefelkohlenstoff bei $5 \cdot 10^{-7}$ g CS₂/ml Trägergas. Eine praktische Anwendung wird dort angebracht erscheinen, wo bereits eine Röntgenapparatur im Einsatz ist.

Experimenteller Teil

An die Probenschleuse der Röntgenapparatur „Kristalloflex 4“ der Fa. Siemens wurde direkt die Halterung für die Kapillare und das Zählrohr angeschraubt. Die verwendete Röhre hatte eine Chrom-Anode. Die Proben waren geschnittene oder gepreßte runde Blättchen von ca. 12 mm Durchmesser. Aus Kaliumcarbonat, Ammonchlorid und Schwefel ließen sich ohne Zusatz haltbare Preßlinge herstellen, der rote Phosphor wurde vor dem Pressen mit 20% Moviolpulver (Polyvinylalkohol) vermischt, während Silicium, Aluminium und Chrom in fester bzw. metallischer Form zur Verfügung standen.

Trotz der schlechten Ausnutzung der Primärstrahlung — die Schleuse könnte verkleinert und der Abstand zwischen Röntgenröhre und Probe verkürzt werden — war die zum Zählrohr gelangende Strahlungsintensität in fast allen beschriebenen Fällen so groß, daß mit Röhrenspannungen von 20—30 kV und Stromstärken von 6 bis 10 mA, sowie einer Schreiberempfindlichkeit von 2×10^5 I. p. M. für Vollausschlag gearbeitet wurde. Lediglich die Anregung der Chrom-Probe wurde bei einer Röhrenbelastung von 35 kV und 10 mA durchgeführt, doch kann z. B. durch Anregung mit einer Wolframröhre eine wesentlich höhere Intensität der Chromstrahlung erzielt werden.

Die verwendete Kapillare aus Jenaer Glas hatte einen mittleren Durchmesser von 1 mm und eine Länge von 50 cm, also ein Detektorvolumen von rund 0,4 ml. Die vorhandene Intensität reicht für Kapillaren von kleinerem Durchmesser oder größerer Länge aus. Wie Versuche zeigten, beeinflußt eine geringe Durchbiegung der Kapillare die durchgelassene Strahlungsintensität nur wenig, da anscheinend ein großer Teil der Strahlung erst nach mehrmaliger Totalreflexion an den Glaswänden zum Zählrohr gelangt. Es ist keineswegs nötig, daß die Kapillare optisch gerade ist, auch eine Kapillare, die infolge Biegung Licht nicht mehr direkt durchläßt, leitet die verwendete weiche Röntgenstrahlung befriedigend.

Säulenlänge: 50 cm, Durchmesser 4 mm.

Füllung: Sterchamol mit 8% Ucon.

Trägergas: Wasserstoff zwischen 0,40 und 0,44 ml/sec.

Probenaufgabe: Hamiltonspritze, jeweils 1 μ l Gemisch äquimolarer Mengen der Komponenten.

Zählrohr: Durchflußzählrohr für Argon—10% Methan-Gemisch. Der Raum vor der Mylarfolie wurde durch eine Messingplatte, die anstelle des Stützgitters eingesetzt wurde, so verkleinert, daß kein schädliches Totvolumen entstand.

Um die statistischen Schwankungen der Nulllinie etwas auszugleichen, ohne die Zeitkonstante und Empfindlichkeit wesentlich zu verändern und ohne einen Eingriff in die Elektronik des Mittelwertmessers durchführen zu müssen, wurde am Eingang des Schreibers ein LC-Tiefpaßfilter angebracht ($L = 100$ Hy, $C = 0,33$ μ F).

Herrn Dr. *E. Bechtold* danke ich für wertvolle Diskussionen und vergleichende Untersuchungen mit einem kommerziellen Gerät, das mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestattet war. Herrn Dr. *W. Bitterlich* bin ich für die Beratung bezüglich der Schreiberdämpfung zu Dank verpflichtet.