

# Untersuchungen zur quantitativen Röntgen-Fluoreszenzanalyse

Von H. J. SEEMANN, G. SCHMIDT und F. STAVENOW

Aus dem Institut für Metallphysik und Metallkunde der Universität des Saarlandes  
(Z. Naturforsch. 16 a, 25—30 [1961]; eingegangen am 20. November 1960)

*Herrn Prof. Dr. W. Hanle zum 60. Geburtstag gewidmet*

Für ein binäres System wurde die bei Anregung mit einer üblichen RÖNTGEN-Röhre entstehende Fluoreszenzintensität berechnet und mit den experimentell ermittelten Werten verglichen. Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Auf diesen Ergebnissen basierend, wurde unter vereinfachenden Voraussetzungen ein lineares Gleichungssystem aufgestellt, das es gestattet, mit wenigen Eichmessungen ein Mehrkomponentensystem quantitativ zu analysieren. Als vorteilhaft erweist es sich dabei, die Untersuchung in verdünnter wässriger Lösung auszuführen.

Bei der Anwendung der RÖNTGEN-Fluoreszenzmethode zur Analyse von metallischen Stoffen sind wir auf einige Fragen gestoßen, die uns wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung zunächst beschäftigten. Da hierüber in der uns bekannten Literatur verhältnismäßig wenig zu finden ist, dürfte eine Mitteilung über die Ergebnisse dieser Arbeit gerechtfertigt sein.

## Experimentelles

Die physikalischen Grundlagen der RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse und deren technische Ausführung mit Hilfe der modernen elektronischen Hilfsmittel sind wiederholt beschrieben<sup>1</sup>, so daß wir uns hier mit einigen Hinweisen begnügen können.

In Abb. 1 ist die übliche Anordnung zur Analyse eines Fluoreszenzspektrums schematisch dargestellt.

Zur Anregung der Fluoreszenzstrahlung wurde wahlweise eine Molybdän- oder eine Wolfram-Röhre in Verbindung mit einem „Kristalloflex IV“ benutzt. Als Analysatorkristall diente ein LiF-Kristall, mit Hilfe dessen die Fluoreszenzstrahlung gemäß der BRAGGSchen Reflexionsbedingung in die einzelnen Komponenten zerlegt wird.

Als Detektor wurde ein Szintillationszähler verwendet. Der vor dem Zählrohr befindliche Schlitzraster-Spalt hat einen Öffnungswinkel von  $0,15^\circ$ . Das durch diesen kleinen Öffnungswinkel bedingte hohe Auflösungsvermögen ist vor allem für die Aufnahme linienreicher Spektren von Vorteil. Abb. 2 zeigt als Beispiel ein Diagramm, welches mit Hilfe der beschriebenen Anordnung registriert wurde.

Zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren von Elementen mit Ordnungszahlen oberhalb von 23 mit ihren relativ hohen Quantenenergien sind Szintillationszähler am besten geeignet. Sie haben sehr kleine Totzeiten, so daß

mit Zählverlusten wie bei GEIGER-MÜLLER-Zählrohren kaum zu rechnen ist. Außerdem ermöglicht der Szintillationszähler in Verbindung mit einem Impulshöhenanalysator die Ausblendung eines engen Energie- bzw. Wellenlängenbereichs aus einem polychromatischen Spektrum. Jedes Energiequant erzeugt nämlich im Zählrohr einen Impuls, dessen Höhe  $E$  der Quantenenergie  $h\nu$  proportional ist. Durch Einstellen einer bestimmten Impulshöhe  $E_0$  und einer beliebig vorgebbaren „Kanabreite“  $\Delta E$  wird nur den Quanten der Zutritt zum Zählteil ermöglicht, deren Energie in den Bereich:

$$h\nu_0 \leq h\nu \leq h(\nu_0 + \Delta\nu) \text{ bzw. } E_0 \leq E \leq E_0 + \Delta E \quad (1)$$

fällt. Von dieser Möglichkeit wird man vor allem bei der qualitativen Analyse linienreicher Spektren Gebrauch machen, wenn sich teilweise überlappende Linien voneinander zu trennen sind.

Die Szintillationszähler sind jedoch relativ störfähig, besonders gegenüber Temperaturschwankungen, was hauptsächlich für die Photokathode gilt. Die während des Betriebes auftretenden Temperaturschwankungen rufen entsprechende Änderungen der thermischen Emission hervor. Der Dunkelstrom kann sich nach unseren Feststellungen bei einer Temperaturvariation von  $1^\circ\text{C}$  um mehr als 10% ändern. Dieser Erscheinung kann man entgegenwirken, indem man das Zählrohr durch Wasserkühlung auf konstante Temperatur hält. Abb. 3 zeigt deutlich den Erfolg dieser Maßnahme.

Die von der RÖNTGEN-Röhre abgegebene Strahlung besteht aus einem kontinuierlichen Spektrum (Bremspektrum) und einem dem Anodenmaterial eigenen Linienspektrum (Abb. 4). Beide Anteile werden zur Anregung der Fluoreszenzstrahlung ausgenutzt. Diese dagegen ist eine rein charakteristische Strahlung ohne kontinuierlichen Anteil. Betrachtet man dagegen ein mit einem Zählrohr aufgenommenes Diagramm, so findet man an jeder Stelle einen dem kontinuierlichen Spektrum ähnlichen Anteil, den sogenannten Untergrund. Dieser Untergrund setzt sich zusammen aus Streustrahlung, also Primärstrahlung, die, ohne umgesetzt zu werden, an der Probe reflektiert wird, aus COMPTON-Strahlung und aus dem Dunkelstrom des verwendeten Szintillationszählers.

<sup>1</sup> Wir verweisen u. a. auf eine neuere Buchveröffentlichung von L. S. BIRKS, X-Ray Spectrochemical Analysis, New York 1959.



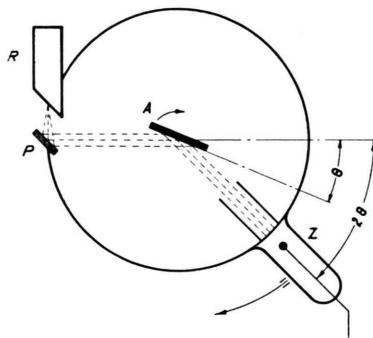


Abb. 1. Goniometeranordnung zur RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse; P = Probe, A = Analysatorkristall, R = RÖNTGENröhre, Z = Zählrohr.

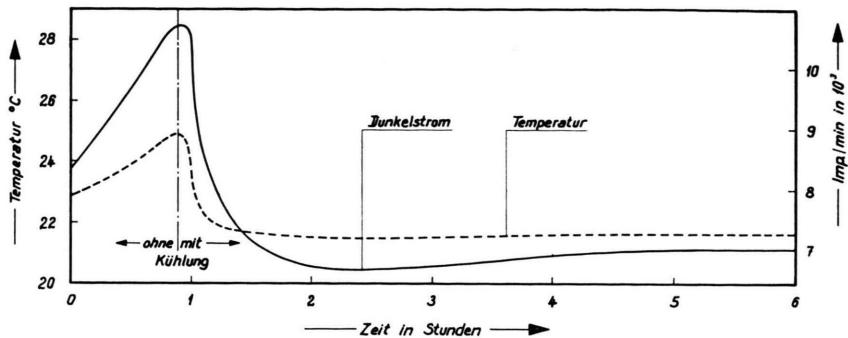


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Dunkelstroms bei einem Szintillationszählrohr.

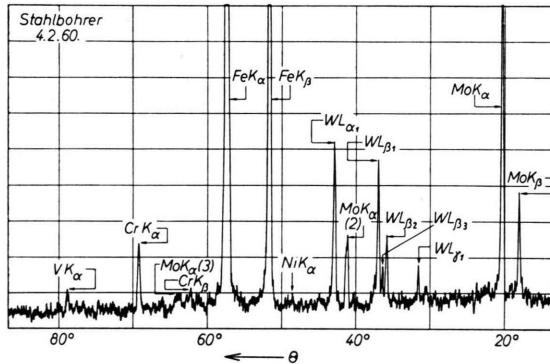


Abb. 2. Übersichtsdiagramm (Sonderstahl).

Eine wesentliche Voraussetzung für die rationelle Anwendung der RÖNTGEN-Fluoreszenz-Methode zur quantitativen Analyse von Mehrstoffsystemen ist die genaue Kenntnis des Zusammenspiels der einzelnen Komponenten bei der Entstehung der charakteristischen Linien in einem Diagramm der in Abb. 2 dargestellten Art. Hierzu einen Beitrag zu liefern, wurden die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

### Berechnung der in einem binären System angeregten Fluoreszenzintensität (K<sub>α</sub>-Linie)

Wir nehmen ein Zweistoffsysteem, bestehend aus den Komponenten I und II. Eine zur Fluoreszenzstrahlung angeregte Probe habe eine ebene Oberfläche und werde unter dem Winkel von  $45^\circ$  vom Primärstrahlungsbündel angestrahlt. Die von den Atomen einer Komponente – z. B. der Komponente I – unter dem Winkel von ebenfalls  $45^\circ$  emittierte Intensität der Fluoreszenzstrahlung (s. Abb. 5) lässt sich verhältnismäßig einfach ableiten. Zur Erläute-

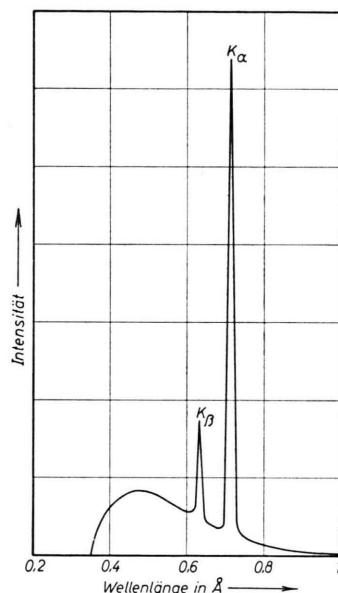


Abb. 4. RÖNTGEN-Spektrum einer Mo-Röhre.

zung des Rechnungsganges sollen die einzelnen Schritte aufgezeigt werden.

An Stelle der Intensität setzen wir sogleich die Energie, d. h. die Intensität mal dem Strahlenquer-

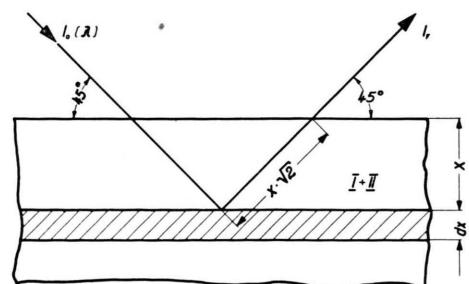


Abb. 5. Strahlengang zur Berechnung der Fluoreszenzintensität.

schnitt  $F_0$ . Letzterer hängt mit der effektiv bestrahlten Probenfläche  $F$  zusammen gemäß der Beziehung:  $F_0 = F/V^2$  für den gewählten Einstrahlwinkel von  $45^\circ$ .

Zunächst betrachten wir die Anregung der Fluoreszenzstrahlung durch eine genügend kurzwellige monochromatische Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$ . Den erwähnten Voraussetzungen entsprechend ergibt sich die Energie der auf die Probenoberfläche auftreffenden Primärstrahlung zu

$$E = \frac{F}{V^2} I_0(\lambda). \quad (2)$$

Diese Energie wird beim Durchlaufen einer Schicht bis zur Tiefe  $x$  unter der Probenoberfläche nach dem Absorptionsgesetz auf den Betrag

$$E_x = \frac{F}{V^2} I_0(\lambda) \exp\{-\overline{\mu(\lambda)} \cdot \varrho \sqrt{2} x\} \quad (3)$$

geschwächt. Darin ist

$$\overline{\mu(\lambda)} = \mu_I(\lambda) \cdot a_I + \mu_{II}(\lambda) \cdot a_{II} \quad (4)$$

der auf die Wellenlänge  $\lambda$  bezogene Massenabsorptionskoeffizient in der Probe mit den Gewichtsbruchteilen  $a_I$  und  $a_{II}$  der beiden Komponenten.

Beim Durchdringen der Schicht von der Dicke  $dx$  absorbiert diese nach Gl. (3) die Energie

$$-dE_x = F \cdot I_0(\lambda) \{ \mu_I(\lambda) \cdot a_I + \mu_{II}(\lambda) \cdot a_{II} \} \cdot \varrho \exp\{-\overline{\mu(\lambda)} \varrho \sqrt{2} x\} dx. \quad (5)$$

Darin stellt der erste Summand den Teil der Energie dar, den die Atome der Komponente I in der Schicht absorbieren und der verbraucht wird zur Erzeugung der entsprechenden K-, L- etc. Serienlinien sowie zur Erzeugung von Photoelektronen. Ein kleiner Teil der Energie wird in Streustrahlung umgesetzt, was eine Unterscheidung von Extinktionskoeffizient und wahrem Absorptionskoeffizient erfordert würde. Indessen kann der Streuanteil gegenüber der Absorption in vorliegendem Fall vernachlässigt werden.

Wir interessieren uns nun für den Teil der absorbierten Energie, der zur Erzeugung der  $K\alpha$ -Linie in den Atomen der Komponente I verbraucht wird. Um diesen zu bestimmen, muß der erste Summand in Gl. (5) noch mit dem „Umsetzungsfaktor“

$$f_I = \frac{\lambda}{\lambda_{K\alpha}^I} p_a^I w_K K_I \quad (6)$$

multipliziert werden.

Darin sind  $p_a^I$  die Übergangswahrscheinlichkeit für die  $K\alpha$ -Linie der Komponente I,  $w_K$  die Fluoreszenz-

ausbeute für das K-Niveau des fluoreszierenden Elements  $K_I = (S_K - 1)/S_K$ , wobei  $S_K$  der Absorptionsprung an der K-Kante ist,  $\lambda_{K\alpha}^I$  die Wellenlänge der als Fluoreszenzstrahlung emittierten  $K\alpha$ -Linie der Komponente I.

Die von der betrachteten Schicht nach allen Seiten ausgestrahlte Fluoreszenzenergie der  $K\alpha$ -Linie der Komponente I beträgt demnach [vgl. Gl. (5)]:

$$dE_x^{K\alpha} = \frac{\lambda}{\lambda_{K\alpha}^I} p_a^I w_K K_I F \varrho I_0(\lambda) \mu_I(\lambda) \cdot a_I \exp\{-\overline{\mu(\lambda)} \varrho \sqrt{2} x\} dx. \quad (7)$$

Auf dem Wege zur Probenoberfläche wird diese Energie abermals nach dem Absorptionsgesetz geschwächt, so daß in Richtung auf den Analysator-Kristall Strahlung mit der Energie

$$dE_x^{K\alpha} = \frac{\lambda}{\lambda_{K\alpha}^I} p_a^I w_K K_I F \varrho I_0(\lambda) \mu_I(\lambda) \cdot a_I \exp\{-[\overline{\mu(\lambda)} + \overline{\mu(\lambda_{K\alpha}^I)}] \varrho \sqrt{2} x\} dx \quad (8)$$

austritt. Die Energie, welche eine Probe der Dicke  $d$  liefert, ergibt sich sodann durch Integration von  $dE_x^{K\alpha}$  über den Bereich  $0 \leq x \leq d$ :

$$E_I^{K\alpha} = - \frac{\lambda p_a^I w_K K_I F \varrho I_0(\lambda) \mu_I(\lambda)}{\lambda_{K\alpha}^I [\overline{\mu(\lambda)} + \overline{\mu(\lambda_{K\alpha}^I)}] \varrho \sqrt{2}} \cdot a_I (\exp\{-[\overline{\mu(\lambda)} + \overline{\mu(\lambda_{K\alpha}^I)}] \varrho \sqrt{2} d\} - 1). \quad (9)$$

Für Eindringtiefen bzw. Probendicken von  $d \approx 0,1$  mm bei festen Proben wird der Exponentialausdruck  $\ll 1$  und kann somit vernachlässigt werden.

Da die Fluoreszenzstrahlung in der Regel nicht von monochromatischer RÖNTGEN-Strahlung, sondern von dem polychromatischen Spektrum der von einer technischen RÖNTGEN-Röhre emittierten Primärstrahlung – zwischen der kurzweligen Grenze  $\lambda_0$  des Bremsspektrums und der Wellenlänge  $\lambda_{A,I}$  der Absorptionskante für die Komponente I – angeregt wird, muß die Energie noch zwischen diesen Grenzen integriert werden. Im Abstand  $R$  von der Probe beträgt dann die Fluoreszenzintensität unter Beziehung auf Gl. (9) :

$$I_I^{K\alpha} = A \cdot a_I \int_{\lambda_0}^{\lambda_{A,I}} \frac{\lambda \mu_I(\lambda) I(\lambda) d\lambda}{\overline{\mu(\lambda)} + \overline{\mu(\lambda_{K\alpha}^I)}}. \quad (10)$$

$$\text{Hier ist } A = \frac{F}{V^2 4 \pi R^2} \frac{p_a^I}{\lambda_{K\alpha}^I} w_K K_I \quad (11)$$

$$\text{und } \overline{\mu(\lambda)} + \overline{\mu(\lambda_{K\alpha}^I)} = \mu_I(\lambda) \cdot a_I + \mu_{II}(\lambda) \cdot a_{II} + \mu_I(\lambda_{K\alpha}^I) \cdot a_I + \mu_{II}(\lambda_{K\alpha}^I) \cdot a_{II}. \quad (12)$$

Zur Integration wurde die Intensität  $I_0(\lambda)$  durch das Differential  $I(\lambda) d\lambda$  ersetzt, wobei  $I(\lambda)$  jetzt die spektrale Intensität des Röhrenspektrums bedeutet. Letzteres setzt sich aus der Bremsstrahlung und den charakteristischen Linien des Anodenmaterials zusammen. Die Funktion  $I(\lambda)$  läßt sich bis auf einen Proportionalitätsfaktor, der u. a. vom Röhrenstrom und von der Ordnungszahl des Anodenmetalls abhängt, experimentell ermitteln.

Gl. (10) gilt in dieser Form sowohl für feste Proben mit glatter Oberfläche, als auch für wäßrige Lösungen, die die Komponenten I und II enthalten.

Allerdings wird durch Gl. (10) die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten nicht vollständig beschrieben. Nach Angaben verschiedener Autoren (s. Anm. <sup>2, 3</sup>) kann ein Teil der Fluoreszenzintensität von Komponente I daher röhren, daß die Komponente I durch die Fluoreszenzstrahlung von Komponente II ihrerseits zur Fluoreszenz angeregt wird. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn die Wellenlänge der von Komponente II herrührenden Fluoreszenzstrahlung kürzer ist als die Wellenlänge der betreffenden Absorptionskante von Komponente I. Dieser Fall erfordert ein zusätzliches Korrekturglied zur Endformel (10). Der durch diesen Effekt geführte Beitrag zur Gesamtintensität kann beträchtlich sein und berechnet sich beispielsweise bei einem System, das aus 50% Fe und 50% Ni besteht, zu etwa 15% der gesamten Fluoreszenzintensität der Fe-K $\alpha$ -Linie.

### Vergleich der theoretischen Ansätze mit Meßergebnissen an Fe-Ni-Legierungen

Der Messung leichter zugänglich ist mit der beschriebenen Spektrometeranordnung eine der Intensität proportionale Größe, nämlich die Zahl der Impulse/min, die ihrerseits von apparativen Daten (Zählrohrspannung, Blendensystem u. a.) sowie von der Absorption der Fluoreszenzstrahlung in der Luftstrecke zwischen Probe und Zählrohr abhängt.

Es ist demnach zweckmäßig, an Stelle der absoluten Intensität in Gl. (10) die Impulsrate zu setzen. In diesem Falle gehen in die Konstante  $A$  alle in Frage kommenden Faktoren [einschl. des Proportionalitätsfaktors für die Funktion  $I(\lambda)$ ] ein. Dem-

gemäß wird die Konstante  $A$  durch eine Eichmessung bestimmt, und zwar durch Messung der von der reinen Komponente I gelieferten Impulsrate für die K $\alpha$ -Linie.

Zur experimentellen Prüfung der Gl. (10) wurden Fe-Ni-Legierungen in verschiedenen Gewichtsverhältnissen erschmolzen. An diesen wurde die Fluoreszenzintensität der K $\alpha$ -Linien des Nickels und des Eisens jeweils berechnet und gemessen. Zur Anregung der Fluoreszenzstrahlung diente eine Molybdän-Röhre, betrieben mit 20 mA und 30 kV. Abb. 6 zeigt die erhaltenen Werte für Nickel, die eine ausgezeichnete Übereinstimmung der berechneten und experimentell gefundenen Intensitäten aufweisen. Die Übereinstimmung im Falle des Eisens war ebenso gut.

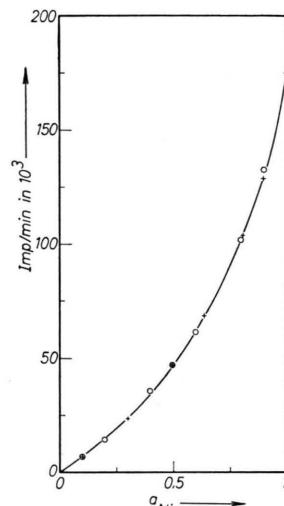


Abb. 6. Vergleich der gemessenen und der berechneten Intensitäten der Ni-K $\alpha$ -Linie als Funktion der Ni-Konzentration für Fe-Ni-Legierungen.

Daß die abgeleitete Formel auch für wäßrige Lösungen anwendbar und gültig ist, konnten wir ebenfalls experimentell beweisen.

Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung läßt den Schluß zu, daß die unseren Ableitungen zugrunde gelegten Ansätze richtig sind. BLOCHIN <sup>4</sup> hat eine ähnliche Ableitung für ein Einkomponentensystem gegeben. Wir haben in der vorstehenden Darstellung versucht, die Berechnungen auf ein Mehrkomponentensystem zu übertragen.

<sup>2</sup> K. SAGEL, Tabellen zur RÖNTGEN-Emissions- u. Absorptions-Analyse, Springer-Verlag, Berlin 1959.

<sup>3</sup> J. SHERMAN, ASTM Special Technical Publication No. 157, S. 27.

<sup>4</sup> M. A. BLOCHIN, Physik der RÖNTGEN-Strahlen, VEB Verlag Technik, Berlin 1957.

## Näherungsverfahren zur quantitativen Analyse von Mehrstoffsystemen

Gl. (10) gibt uns ein Mittel an die Hand, die bei einem Zwei- oder Mehrkomponentensystem für die einzelnen Komponenten zu erwartenden Fluoreszenzintensitäten rechnerisch zu erfassen. Für die Praxis interessant ist jedoch der umgekehrte Fall. Man will aus den gemessenen Intensitäten auf die Konzentration der Komponenten eines Systems schließen. Gl. (10) gestattet keine Berechnung dieser Konzentrationen, d. h. sie ist nicht oder nur sehr schwierig nach der Konzentration aufzulösen. Man sucht daher auf empirischem Wege Beziehungen zwischen Konzentration und Intensität zu finden, welche die Bestimmung der Konzentration aus der gemessenen Intensität zulassen. Normalerweise wird in der Praxis so verfahren, daß man für binäre oder quasi-binäre Systeme eine Eichkurve aufstellt, die für das betreffende System die Beziehung zwischen Konzentration und Intensität wiedergibt. Sollen aber Systeme untersucht werden, die drei oder mehr in ihren Gewichtsanteilen stark variierende Komponenten enthalten, so müssen an Stelle der Eichkurve des binären Systems Kurvenscharen treten. Diese Kurvenscharen aufzustellen ist sehr umständlich und die Auswertung einer solchen Analyse ist nicht einfach. Man hat deshalb versucht, rechnerische Methoden zu entwickeln, die gestatten, mit Hilfe von relativ wenigen Eichmessungen die Konzentration aus den gemessenen Intensitäten zu bestimmen.

Ausgangspunkt für diese Überlegungen sei die von uns abgeleitete Gl. (10), die in der vorliegenden Form, wie schon erwähnt, zur Bestimmung der Konzentrationen unbrauchbar ist. Zur Vereinfachung dieser Gleichung macht man die Annahme, die Anregung der Fluoreszenzstrahlung würde nur durch monochromatische Strahlung erfolgen. Darüber hin-

$$\begin{aligned} \left( p_1 - \frac{1}{i_I} \right) a_I + & \quad p_2 \cdot a_{II} + \dots + p_{N-1} \cdot a_{N-1} + 1 - p_1 = p_1 - 1, \\ q_1 a_I + \left( q_2 - \frac{1}{i_{II}} \right) a_{II} + & \quad \dots + q_{N-2} \cdot a_{N-2} + q_N \cdot a_N = q_1 - 1. \end{aligned} \quad (17)$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich die Gehalte  $a_I$ ,  $a_{II}$ , ... berechnen. Die Gleichungen lassen sich in der vorstehenden Form auch auf die metallischen Komponenten einer Probe in wässriger Lösung anwenden.

Nach SAGEL<sup>2</sup> soll diese Methode auf ternäre und

aus soll der Effekt der gegenseitigen Fluoreszenz- anregung, der von Fall zu Fall eine Rolle spielen kann, vernachlässigt werden.

Für die Komponente I eines Systems mit  $N$  Komponenten erhält man dann unter Berücksichtigung der Gl. (10) und (12) folgende Beziehung:

$$I_I = A \cdot a_I \quad (13)$$

$$+ \frac{\lambda \mu_I(\lambda) I_0(\lambda)}{[\mu_I(\lambda) + \mu_I(\lambda_{K\alpha}^I)] a_I + \dots + [\mu_N(\lambda) + \mu_N(\lambda_{K\alpha}^N)] a_N}.$$

Dabei gilt  $a_I + a_{II} + \dots + a_N = 1$ .

Um von dem Einfluß der Meßbedingungen (s. oben) weitgehend frei zu kommen, ist es zweckmäßig, mit relativen Intensitäten zu rechnen, d. h. wir dividieren jede gemessene Intensität durch die Intensität

$$I_I^0 = A \frac{\lambda \mu_I(\lambda) I_0(\lambda)}{\mu_I(\lambda) + \mu_I(\lambda_{K\alpha}^I)} \quad (14)$$

der entsprechenden reinen Komponente. Damit erhalten wir für die relative Intensität  $i_I$  des Elements I:

$$i_I = \frac{a_I}{a_I + a_{II} + a_{III} + \dots + a_N} \quad (15)$$

$$\text{Die Konstanten } A_K = \frac{\mu_K(\lambda) + \mu_K(\lambda_{K\alpha}^K)}{\mu_I(\lambda) + \mu_I(\lambda_{K\alpha}^I)}$$

sind empirisch zu bestimmen. Mit Hilfe der Beziehung  $a_N = 1 - a_I - a_{II} - \dots - a_{N-1}$  läßt sich Gl. (15) schließlich auf die Form bringen

$$i_I = \frac{a_I}{p_1 \cdot a_I + p_2 \cdot a_{II} + \dots + p_{N-1} \cdot a_{N-1} + 1 - p_1} \quad (16)$$

Darin stellen die  $p_K$  die um  $A_N$  verminderten Koeffizienten  $A_K$  dar.

Analoge Beziehungen ergeben sich für die übrigen Komponenten eines Mehrstoffsystems, so daß wir schließlich ein lineares Gleichungssystem folgender Gestalt erhalten:

quaternäre Fe – Ni – Cr – Mo-Legierungen anwendbar sein. Wir haben das Verfahren zur Analyse von Legierungen, welche Sb, Pb, Sn und Cu enthielten, erprobt. Die Ergebnisse waren jedoch unbefriedigend, da hier die starke gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Legierungskomponenten bedingt, daß

die vereinfachte Gleichung die Verhältnisse bei der Anregung der RÖNTGEN-Fluoreszenzstrahlung nicht mehr hinreichend genau beschreibt.

Um die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten möglichst zu vermindern und damit das auf einem linearen Gleichungssystem beruhende Verfahren allgemeiner anwendbar zu machen, ist es zweckmäßig, die zu untersuchende Probe in verdünnter wäßriger Lösung zu analysieren. Um die Brauchbarkeit des Gleichungssystems für Lösungen zu demonstrieren, haben wir das System Zn – Ni – Cu, dessen Komponenten sich im festen Zustand gegenseitig

stark beeinflussen, in wäßriger Lösung untersucht. Die Koeffizienten des zugehörigen Gleichungssystems wurden mit Hilfe der relativen Intensitäten folgender Eichlösungen bestimmt:

% Ni	% Cu	% Zn
50	50	0
0	50	50
50	0	50

Daraus ergab sich bei unserem Versuch, bei dem die Gesamtmenge (Zn + Ni + Cu) in Lösung immer konstant 0,04 g/l betrug, folgendes Eichsystem:

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{i_{\text{Zn}}} + 0,44126 \right) C_{\text{Zn}} + & \quad 0,52617 C_{\text{Cu}} = 144,126, \\ \left( \frac{1}{i_{\text{Cu}}} - 0,07286 \right) C_{\text{Cu}} - & \quad 0,02862 C_{\text{Ni}} = 92,714, \\ 0,09026 C_{\text{Zn}} + & \quad \left( \frac{1}{i_{\text{Ni}}} - 0,19792 \right) C_{\text{Ni}} = 80,208. \end{aligned}$$

Tab. 1 gibt die daraus berechneten und die wahren Konzentrationen von 4 Systemen verschiedener Zusammensetzung wieder.

Lösung	$C_{\text{Ni}} \%$		$C_{\text{Cu}} \%$		$C_{\text{Zn}} \%$	
	berechnet	wahr	berechnet	wahr	berechnet	wahr
1	20,06	20	59,90	60	20,04	20
2	15,12	15	15,14	15	69,74	70
3	79,89	80	10,07	10	10,04	10
4	30,12	30	30,02	30	39,86	40

Tab. 1.

Die Abweichungen der wahren Werte von den berechneten liegen im Bereich der Meßgenauigkeit. Das oben angegebene normierte Eichsystem ist über den gesamten Konzentrationsbereich anwendbar und unabhängig von apparativen Einflüssen.

Bei den experimentellen Untersuchungen konnte ein von der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein anderes Forschungsvorhaben zur Verfügung gestelltes RÖNTGEN-Gerät „Kristalloflex IV“ benutzt werden. Hierfür sei auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen.