

Die Entdeckung der Röntgenfluoreszenzanalyse

Prof. Dr. Siegfried Niese, Am Silberblick 9, STT Grund,
01723 Wilsdruff <S.Niese@fzd.de>

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), bei der die quantitative Bestimmung von Elementgehalten in Gemischen und Verbindungen unter Anregung der Proben mit Röntgenstrahlen erfolgt, ist eine in der Laboranalytik am häufigsten eingesetzten Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementen: Bei dieser Methode werden die Proben durch die Messung nicht zerstört. Besonders breite Anwendung findet sie in der Geologie, der metallverarbeitenden Industrie und bei der Untersuchung von Glas, Keramik und Baustoffen. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa einem Mikrogramm pro Gramm.

Bei der einige Jahre zuvor entwickelten Röntgenspektralanalyse werden beim Beschuss verschiedener Elemente mit beschleunigten Elektronen Röntgenstrahlen mit für die einzelnen Elemente charakteristischen Energien bzw. Wellenlängen ausgesandt, registriert und ausgewertet. Bei der aus ihr entwickelten RFA treffen die Elektronen nicht mehr direkt auf die Probe, sondern auf eine Metallanode, und die von ihr erzeugten Röntgenstrahlen regen in der Probe eine Fluoreszenzstrahlung an, deren Spektrum dann analysiert wird. Intensität und Wellenlänge dieser Strahlung ist ein Maß für die Menge und die Art der in der Probe enthaltenen Elemente.

Die RFA geht auf Entwicklungen von Hevesy und Mitarbeitern in Freiburg sowie von Glocker und Schreiber in Stuttgart in den zwanziger Jahren des vorigen Jahrhunderts zurück. Als Begründer der RFA werden in der Literatur oft Glocker und Schreiber oder auch Hevesy, in neuerer Zeit meist auch beide Schulen genannt. So formuliert Ehrhardt¹: „Die bis dahin betriebene Primäranregung, die großen experimentellen Aufwand erfordert, wurde 1928 von Glocker und Schreiber sowie von Hevesy, Böhm und Faessler durch die Sekundär- oder Fluoreszenzanregung ergänzt.“

In diesem Beitrag soll versucht werden, die Entwicklung der Methode nachzuzeichnen und besonders die einzelnen Beiträge der beiden Schulen in Freiburg und Stuttgart herauszuarbeiten, wobei gleich zu Beginn darauf hingewiesen wer-

den soll, dass es zwischen Hevesy und Glocker nie einen Prioritätsstreit gegeben hat.

Vorgeschichte

Wichtige Voraussetzungen auf dem Wege zur RFA waren die Entdeckung der Röntgenstrahlung durch Conrad Röntgen am 8. November 1895², die von Barkla bei Streuversuchen 1904 festgestellte Polarisierbarkeit, die kurzwellige Natur der Röntgenstrahlung, die 1905 von ihm entdeckten charakteristischen Linien und der Nachweis, dass die Absorption der charakteristischen Röntgenstrahlung durch Materie mit steigendem Atomgewicht des Anodenmaterials abnimmt³. Nachdem Max von Laue mit seinem Assistenten Walter Friedrich und dem Doktoranden Paul Knipping⁴ gezeigt haben, dass man Röntgenstrahlen an Kristallen beugen kann, folgte die Entdeckung der nach Vater und Sohn Bragg benannten Gesetze⁵ über die Beziehung zwischen Wellenlänge, Streuwinkel und Gitterabstand bei der Reflexion der Strahlung an den Gitterebenen der Kristalle.

Mit der Entdeckung von Henry Gwyn Moseley⁶, dass sich die Wellenlänge der diskreten Röntgenstrahlung mit wachsender Kernladungszahl der Elemente, aus denen die Anode besteht, gesetzmäßig verringert, konnten die damals noch vorhandenen Lücken im Periodischen System der Elemente aufgezeigt und bei Elementpaaren, bei denen die Atommassen nicht mit den Kernladungszahlen ansteigen, die einzelnen Elemente auf den richtigen Platz des PS eingeordnet werden. Diese Gesetzmäßigkeit erleichterte die Suche nach den damals noch unbekanntem chemischen Elementen. Abb. 1 zeigt seinen Versuchsaufbau.

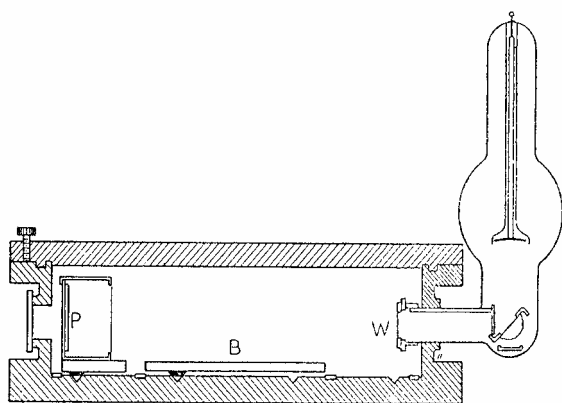
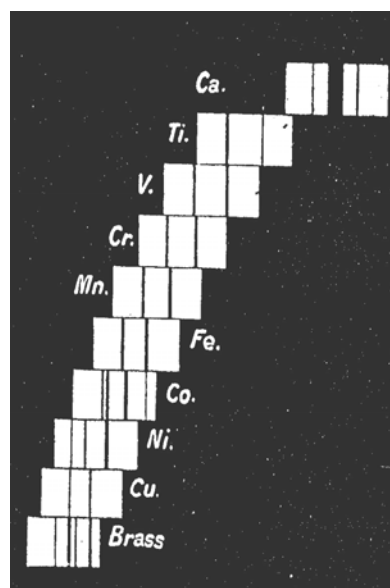


Abb. 1: Moseleys Spektrograph. W = Goldschlägerfolie, die das Hochvakuum der Röntgenröhre (rechts) von dem geringem Vakuum im Spektrographen trennt, B = Beugungskristall, P = Photographische Platte zur Registrierung der Röntgenspektren

Qualitative Röntgenspektroskopie

In einer Arbeit zeigte Moseley⁷ unter den Photographien der Röntgenspektren verschiedener Metalle (Abb. 2, rechts) auch eines von Messing mit den Linien von Kupfer und Zink. Damit hatte er auch die Möglichkeit der qualitativen Röntgenspektralanalyse demonstriert.

Georg von Hevesy verfolgte 1913 in Manchester die Arbeiten seines Freundes Moseley mit großem Interesse, half ihm bei der Auswahl geeigneter Beugungskristalle⁸ aus Kaliumferrocyanid und beschaffte als Anodenmaterial metallisches Tantal von seinem Freund Werner von Bolton (1868-1912), der seit 1905 das Siemens-Forschungslabor geleitet und, nachdem er als erster



metallisches Tantal hergestellt, dieses an Stelle des bis dahin gebräuchlichen Kohlefadens in elektrische Glühlampen eingebracht hat. Der Plan, mit Moseley in Oxford gemeinsame Untersuchung der Röntgenspektren der schweren Seltenen Erdelementen, die Hevesy von seinem Freund Auer von Welsbach beschaffen wollte, durchzuführen, um gegebenenfalls fehlende Elemente zu finden, scheiterte am Ausbruch des zweiten Weltkrieges. Hevesy, der ursprünglich im Mai 1914 nach England kommen wollte, war jedoch noch einige Wochen im Radiuminstitut in Wien mit Arbeiten zu der von ihm im Jahr zuvor entdeckten Indikatormethode beschäftigt. Als er sich im Sommer in der holländischen Hafenstadt Scheveningen zur Überfahrt nach England anschickte, brach gerade der 1. Weltkrieg aus.

Wichtige Arbeiten zur Entwicklung der Röntgenspektroskopie, wozu neben der Entdeckung der M-Reihe besonders die Konstruktion von Spektrographen gehörte, stammen aus der Schule von Siegbahn⁹ in Lund. Um die Weiterentwicklung der Röntgenspektrometer hat sich neben Siegbahn auch Dirk Coster¹⁰, der 1922 bei Siegbahn war, verdient gemacht. Nach der optischen wurde nun auch die Röntgenspektroskopie ein Arbeitsgebiet, an dessen Ergebnisse sich die Atommodelle beweisen mussten und das Anregungen zu deren Weiterentwicklung gab. Deshalb lud Niels Bohr im Jahre 1922 Coster ein, in seinem Institut für Theoretische Physik in Kopenhagen einen Röntgenspektrographen aufzubauen und die Röntgenspektroskopie als Arbeitstechnik einzuführen.

Hevesy¹¹ hatte sich im gleichen Jahr während seines Urlaubs in Ungarn intensiv mit den Arbeiten seines Freundes, des Geochemikers V. M. Goldschmidt, über die Mitkristallisation von Spurenelementen in Mineralen befasst, und kam zu dem Schluss, dass das Element Nr. 72 einen nahezu gleichen Ionenradius wie Zirconium haben und sich deshalb in Zirconiummineralen anreichern und nachweisen lassen müsste. Dafür erschien ihm die Röntgenspektroskopie die geeignetste Methode. Als Coster nach Kopenhagen gekommen und einen Röntgenspektrographen aufgestellt hatte, untersuchten sie Zirkonminerale und -chemikalien und fanden darin auf Anhieb die erwarteten Hafnium-Linien¹². Hevesy reicherte daraufhin in den aufgelösten Mineralen Hafnium durch mehrfache Kristallisation der Ammonium-Zirconium- und Ammonium-Hafnium-Doppelfluoride an, und nachdem sich die erfolgreiche Hafniumanreicherung durch die Erhöhung der Intensität dieser Linien manifestierte, informierten sie darüber Niels Bohr in einem Telegramm aus Kopenhagen am Tage seiner Auszeichnung mit dem Nobelpreis. Bohr gab dann am 11. Dezember 1922 in Stockholm am Ende seines Nobelpreis-Vortrages¹³ die Entdeckung des Hafniums durch Hevesy und Coster bekannt.

Der Einsatz der Röntgenspektroanalyse zur qualitativen Elementbestimmung erscheint angesichts der nach Gesetzmäßigkeiten sich verhaltenden Wellenlängen der Röntgenlinien nicht allzu problematisch, wenn man von der Nichterkennbarkeit schwacher Linien und deren Vortäuschung durch benachbarte Linien fremder Elemente absieht. So konnten mit Hilfe der Röntgenspektroskopie auch Goldschmidt und Thomassen in dem Mineral Alvit hohe Konzentrationen an Hafnium nachweisen¹⁴, dagegen war das Element Nr. 72 in einer Probe der SEE in der der berühmte französische Chemiker Urbain im Jahre 1911 das Element gefunden zu haben glaubte, bei der röntgenspektroskopischen Messung von Dauvillier 1922¹⁵ nur vorgetäuscht. Auch Walter Noddack von der Reichsanstalt in Berlin suchte seit 1922 mit seiner späteren Ehefrau Ida Tacke nach den bis dahin fehlenden Elementen der Mangangruppe Nr. 43 und 75. Sie untersuchten chemisch abgetrennte Fraktionen in Platinerzen und fanden 1925 das Element Rhenium¹⁶. Die Röntgenspektroskopie wurde dabei von O. Berg im Forschungslabor der Siemenswerke in Berlin durchgeführt. Zur Bestimmung der Intensität der Linien zählten sie die entwickelten Silberkörner unter dem Mikroskop aus.

Die Quantitative Röntgenspektroanalyse

Erste Versuche zur quantitativen röntgenspektrometrischen Mineralanalyse führte Assar Hadding¹⁷ vom geologisch-mineralogischen Institut in Lund im Sieg-

bahnschen Labor durch. Er stellte die gefundenen Linienintensitäten den Ergebnissen chemischer Analysen gegenüber, wobei er zwischen den chemisch und den röntgenspektroskopisch bestimmten Gehalten Unterschiede bis zu einer Größenordnung, wie am Beispiel von Monazitsand (Tab. 1) feststellte. Er wies auf die prinzipiellen Schwierigkeiten bei der quantitativen Röntgenspektroanalyse hin und schließt seinen Artikel: „Inwieweit die Röntgenspektrogramme auch Aufschluss über die quantitative Zusammensetzung eines Präparats werden geben können, ist noch unklar, Untersuchungen sind aber auf diesem Gebiet im Gange.“

Element	Chemische Analyse	Röntgenspektroskopie
Ce	10	10
Th	2	5
Pb	0,1	5
Fe	0,1	4
Y	0,2	4

Tab. 1: Mit verschiedenen Methoden bestimmte Konzentrationen in Monazitsand in %

Die Röntgenspektroanalyse hat besonders mit den Entdeckungen der letzten beiden stabilen Elemente Hafnium durch Coster und Hevesy 1922 und Rhenium durch Noddack, Tacke und Berg 1925 spektakuläre Beweise für ihre Eignung zur qualitativen chemischen Analyse erbracht. Nachdem Coster und Hevesy, wie es Hevesy vermutet hatte, im Mineral Zirkon die vorausgesagten Linien des Hafniums gefunden hatten, wandten sie die Röntgenspektroanalyse auch an, um die Anreicherung des Hafniums bei der fraktionierten Kristallisation der Doppelfluoride von Zirkonium und Hafnium zu verfolgen. Damit wurde nach den Arbeiten von Hadding auch die prinzipielle Möglichkeit der Röntgenspektroskopie zur quantitativen Analyse demonstriert. Coster und Hevesy¹² verwendeten für ihre ersten quantitativen Hafniumbestimmungen in Zirkoniummineralen zur Kalibrierung der Hafniumlinien Linien des im Periodischen System benachbarten Elementes Tantal, das sie als Pentoxid der zu analysierenden Probe zumischten. Sie verglichen dann die Intensitäten der Hf-L α 1- und der Ta-L α 1-Linie, „wobei sie annahmen, dass die von einem Hafniumatom ausgesandte Röntgenlinie die gleiche Schwärzung hervorruft, wie die von 1 Atom Tantal ausgesandte.“ (zit. 1927 von Hevesy und Böhm¹⁸). Dabei fanden sie anfangs Gehalte von 5 bis 10 % Hafnium in Zirkon. Aus der Menge der aus den Ausgangsmineralen gewonnenen

angereicherten Hafniumverbindung konnte sie aber schließen, dass die Konzentrationen in den Ausgangsmaterialien um den Faktor 2 bis 3 geringer sein mussten.

Das von Hevesy zur Bestimmung von Hafnium in Mineralen angewandte Zuzmischverfahren, entwickelte er mit seinen Mitarbeitern weiter. Hevesy und Jantzen¹⁹ extrahierten 1924 Zirconium- und Hafniumoxid aus Mineralen und Chemikalien, mischten eine bekannte Menge Lutetiumoxid zu und verglichen die $L\beta_1$ Linien von Hf und Lu, nachdem sie vorher das Intensitätsverhältnis beider Linien bei einer Röhrenspannung von 20.000 V bestimmt und dabei einen Wert von 2,6 erhalten hatten. Um diesen Wert waren die bisherigen Hafniumgehalte in Zirkon zu hoch gewesen. Coster suchte diese Diskrepanz aufzuklären und mit Nishina konnte er noch in Kopenhagen zeigen, dass um den Faktor 2,5 zu niedrigen Intensitäten der Ta-Linien bei Zumischung von Ta_2O_5 zu den Zr-Hf-Mischungen zu den zu hohen Werten für Hf²⁰ führten. Eine Zumischung von TaO_2 führte dagegen zu richtigen Werten. Sie erhielten auch bei Zugabe von Calciumsulfat zu einer Zinn-Antimon Legierung für das Intensitätsverhältnis unterschiedliche Werte. Daraufhin entwickelte Coster, der inzwischen einen Lehrstuhl in Groningen erhalten hatte, die Röntgenspektrographen weiter und konstruierte gemeinsam mit Druyvensteyn auf Anregung von Hevesy einen Spektrographen zur Anregung der Proben mit sekundären Röntgenstrahlen²¹. Hevesy hatte mit Coster ausführlich über die Weiterentwicklung der Röntgenspektroanalyse diskutiert und sie waren überzeugt, dass wenn die Proben nicht direkt von den Kathodenstrahlen bestrahlt, sondern der Sekundärstrahlung von der Anode ausgesetzt werden, eine bessere Kalibrierung möglich ist. Coster hatte dann 1926 Hevesy seine Konstruktion der Sekundärröntgenröhre zur Verfügung gestellt.

Hevesy²² hatte für das Wintersemester 1926/27 den Ruf auf den Lehrstuhl und die Leitung des Instituts für Physikalische Chemie in Freiburg angenommen. Als wichtigstes Arbeitsgebiet hatte er sich die Weiterentwicklung der Analytik mit Röntgenstrahlen und deren Anwendung vorgenommen. Als Assistenten für diese Aufgabe hatte er Johann Böhm gewonnen, der bis dahin im KWI für Physikalische Chemie in Berlin-Dahlem bei Hermann Mark und Michael Polanyi, mit dem Hevesy seit über zehn Jahren befreundet war, auf dem Gebiet der Röntgenstrukturanalyse gearbeitet und dabei schon für Hevesy die Gitterabstände von Hafniumverbindungen bestimmt hatte. Hevesy brachte ihn sogleich in Kontakt mit Coster, damit er dessen Erfahrungen über die Röntgenspektroanalyse übernehmen konnte. Hevesy und Böhm bestimmten mit dem Zuzmischverfahren 1927 den Gehalt von Tantal in Gesteinen¹⁸. Sie werteten dabei die $L\alpha_1$ -Linie von Ta und die benachbarte $L\beta_2$ -Linie von Erbium aus. In dieser Arbeit äußerten sie den Gedanken, dass ernste Unzulänglichkeiten der röntgenspektroskopischen Analy-

senmethode wegfallen dürften, sobald man die Analysenprobe statt mit Elektronen mit Röntgenstrahlung anregt, und kündigten auch die entsprechenden Versuche an. Da Hevesy in Freiburg mit seinen Assistenten und Doktoranden mit Hilfe der Röntgenspektralanalyse vor allem die Spurenelemente in Gesteinen und Meteoriten bestimmen wollte, um aus den Häufigkeiten der Elemente in der Natur auf die Stabilität ihrer Kerne schließen und nach entsprechenden Gesetzmäßigkeiten suchen zu können, hatten seine Proben vorwiegend einen mineralischen Charakter. Da sie darin recht wenig flüchtige Elemente bestimmten, konnten sie noch in vielen weiteren Fällen mit dem Zuzugverfahren bei der direkten Anregung der Proben mit Elektronen brauchbare Ergebnisse z.B. bei der Bestimmung von Niob und Tantal in Titanmineralien²³ erhalten. Da die Anwendung der Methode der sekundären Röntgenstrahlung mit erheblichen Verlusten der Strahlintensität verbunden war, zögerte er etwas mit deren Einsatz. Hevesy und seine beachtliche Schar an Assistenten und Doktoranden befassten sich in Freiburg nicht nur mit der Bestimmung von Elementen sondern auch mit der Auswahl geeigneter Linien und ihrer Anregungsausbeuten, sowie mit der Weiterentwicklung der Geräte.

Im KWI für Metallphysik in Stuttgart leitete Professor Richard Glocker²⁴, der als einer der letzten Doktoranden bei Röntgen promoviert hatte, das Röntgenlabor, wo er sich mit der biologischen Wirkung der Strahlen, der Durchstrahlung von Werkstücken, der Röntgenstrukturanalyse und der Röntgenspektralanalyse von Legierungen beschäftigte. Glocker und Frohnmayer²⁵ entwickelten bei ihrer Beschäftigung mit der röntgenspektroskopischen Analyse auch die Absorptionsmethode. Die Autoren benutzen bei ihren Experimenten ein Transversalgerät der Fa. Koch und Sterzel aus Dresden und einen Seemanspektrographen mit einem NaCl-Kristall. Glocker, der sich schon in einer Arbeit 1921 mit den Grundlagen der Streustrahlung²⁶ und 1924 über deren Bedeutung für den Strahlenschutz²⁷ beschäftigt hatte, kam auf die Idee, die Streustrahlung zur Kalibrierung zu nutzen²⁸.

Die Erfindung der Röntgenfluoreszenzanalyse

Während bei der bisherigen Röntgenspektralanalyse die Analysenprobe direkt auf der Anode einer Röntgenröhre im Vakuum angeordnet wurde und mit den in der Röntgenröhre beschleunigten Elektronen, die die Zusammensetzung der Probe repräsentierenden charakteristischen Röntgenstrahlen angeregt, und nach dem ihr Spektrum beim Durchgang durch einen Kristall zerlegt wurde, auf einer Photoplatte aufgezeichnet wird, wird bei der Röntgenfluoreszenzanalyse die für die

Probe charakteristische Röntgenstrahlung sekundär durch eine kurzwelligere vom Anodenmaterial erzeugte Röntgenstrahlung angeregt. Die Vorteile des Fluoreszenzverfahrens bestehen u.a. darin, dass die Röntgenröhre nicht bei jeder Analyse evakuiert werden muss, die auftreffende Strahlung die Probe nicht zum Schmelzen oder Verdampfen bringt und die Selektivität des Verfahrens durch Wahl eines der Analysenaufgabe angepassten Anodenmaterials verbessert wird. Dafür muss man als Nachteil eine beträchtliche Verringerung der Intensität der zur Spektralanalyse verfügbaren Strahlung in Kauf nehmen.

Die Idee zur Anwendung der Fluoreszenzstrahlung ist nahezu gleichzeitig von Hevesy und Mitarbeitern¹⁸ in Freiburg und Glocker und Mitarbeitern in Stuttgart geäußert worden. Die erste Publikation über eine Anwendung der Sekundär- bzw. Fluoreszenzmethode stammt von Glocker und Schreiber²⁸, die ihr Verfahren darin Kaltanregung von Spektren nannten. Die Schwierigkeiten, die sich bei den quantitativen Analysen von Gemischen und Verbindungen ergaben, versuchten Glocker und seine Mitarbeiter zu umgehen. Sie sahen die Hauptfehlerquellen der bisherigen Röntgenspektralanalyse in der Verdampfung einzelner Komponenten der Analysenprobe beim Auftreffen der Kathodenstrahlen auf die Probe. Um die Erwärmung zu vermeiden, entwickelten Glocker und Schreiber im Jahre 1928 die „Kaltanregung“ der Spektren. Sie zeigten, dass wenn eine dünne Schicht der Probe zwischen Brennfleck und dem Spalt des Spektroskop so angebracht wird, dass sie nur von den Röntgenstrahlen der Anode und nicht von den Kathodenstrahlen getroffen wird, keine merkliche Erhitzung der Probe stattfindet. Es war daher zu erwarten, dass der durch die unterschiedliche Verdampfung von Probenbestandteilen verursachter Fehler vermieden wird. Damit war auch an eine Analyse leicht flüchtiger Substanzen zu denken. Sie ordneten die Probe im Gegensatz zu Coster ebenso wie Hadding¹⁷ außerhalb der Vakuumröhre an.

Glocker und Schreiber erwähnten in ihrer Arbeit²⁸, dass Hevesy und seine Mitarbeiter durch die geschickte Auswahl der benachbarten Linien und vor allem dem Zumischverfahren, bei dem sie das zu bestimmende Element oder ein benachbartes Element in steigenden Konzentrationen Vergleichsproben zumischen, richtige Werte erhalten konnten. Sie zitierten die Arbeiten von Coster und Hevesy¹², die zur Analyse benachbarte Linien verwendeten, Hevesy und Coster, die das Zumischverfahren bei der Hf-Bestimmung erprobten, Coster, Hevesy und Jantzen¹⁹, die die Eignung mehrere Vergleichslinien prüften, und Hevesy und Böhm¹⁸, die mit dem Zumischverfahren den Gehalt an Tantal in Gesteinen bestimmen konnten. Sie zitierten ausdrücklich aus dieser Arbeit die Auffassung von Hevesy und Böhm, dass bei Anregung der Probe mit Röntgenstrahlung erste Unzulänglichkeiten wegfallen dürften: „Im Falle der flüchtigen Substanzen wird man die charakteristische Strahlung statt durch Kathodenstrahlung zweck-

mäßig durch eine härtere Röntgenstrahlung anregen. Wir sind zur Zeit mit derartigen Versuchen beschäftigt.“ Glocker und Schreiber danken Hevesy auch, dass er ihnen eine noch im Druck befindliche Arbeit von Coster und Nishina²⁰ zur Verfügung gestellt hat.

In Freiburg wurden umfangreichere Arbeiten zur Untersuchung der Parameter der Sekundärstrahlung und zur Anwendung ausgeführt und die Sekundärmethode sowohl zur Analyse einer großen Anzahl von Proben als auch für systematische Untersuchungen der Grundlagen angewandt. Hervorzuheben ist dabei eine Arbeit von Hevesy, Böhm und Faessler²⁹. Eine Weiterentwicklung der Fluoreszenzanregungsröhre in Freiburg, in der die Erfahrungen mit den Röhren von Coster und von Glocker Berücksichtigung fanden, wird von Alexander und Faessler beschrieben³⁰.

So wie Glocker stets die Arbeiten von Hevesy gewürdigt hat, hat auch Hevesy bei der Besprechung der Entwicklung der Methode hervorgehoben, dass die Sekundärmethode gleichzeitig und unabhängig voneinander im Glockerschen und dem Freiburger Institut entwickelt worden ist.

Mit Calvert³¹ bestimmte Hevesy Kalium in Bodenproben, wobei er eine Kombination der Costerschen Fluoreszenzstrahlröhre mit der Glockerschen Sekundärstrahlröhre einsetzte und die K-K α 1-Linie zur Bestimmung und die Mn-K β 1-Linie zur Kalibrierung benutzte. Die Probe ordneten sie außerhalb des Hochvakuums an.

Die als Kaltanregung von Glocker und Schreiber und als Sekundärmethode von Hevesy bezeichneten Verfahren werden jetzt als Röntgenfluoreszenzanalyse bezeichnet. In dem 1933 erschienenen Praktikumbuch von Hevesy und Alexander³², waren die Autoren nicht auf die geschichtliche Entwicklung eingegangen. Das veranlasste den damaligen Vorsitzenden der Bunsengesellschaft Hans Grimm in einer Buchbesprechung Hevesy zu unterstellen, dass er den Begriff Sekundärmethode verwendet hat, um die Priorität von Glocker zu umgehen³³.

Darauf antwortete ihm Hevesy³⁴ am 06.11.1933:

Der Gedanke rührt nicht weniger von Herrn Böhm und mir, als von Herrn Glocker her. Herr Böhm und ich haben bereits im Jahre 1927 (Z. f. anorg. Chemie 164, S. 69) darauf hingewiesen, dass ernste Unzulänglichkeiten der röntgenspektroskopischen Analysenmethode wegfallen dürften, sobald man die Analysenprobe mit Röntgenstrahlen anregt, und wir haben auch diesbezügliche Versuche angekündigt, wie von Herrn Glocker und Schreiber (Ann. d. Physik 85, 1092, 1928) auch in der loyalsten Weise hervorgehoben wird. Die letzteren sind sicher unab-

hängig von uns zum selben naheliegenden Gedanken gekommen. Was die Anwendung betrifft, so hat das von Glocker und Schreiber ausgearbeitete Verfahren keine weitere Verwendung gefunden, im Gegensatz zu dem unsrigen, mit dessen Hilfe wir tausende von Analysen ausgeführt haben, wozu ich jedoch bemerken möchte, dass das nicht unser Verdienst ist, sondern in erster Linie das von Herrn Coster, der eine ausgezeichnete Sekundärröhre (schon vor Glocker) konstruierte und uns seine Konstruktion schon vor der Veröffentlichung, also schon früher, (1926) zur Verfügung gestellt hat.

In Glockers ausführlicher Monographie über die Materialprüfung mit Röntgenstrahlen³⁵ wurde ebenfalls auf eine Darstellung der Entwicklung der RFA verzichtet.

Dagegen geht Hevesy sowohl in einer Reihe von Originalarbeiten, z.B. mit Faessler in einer Arbeit über die Wirkung der Kathodenstrahlung auf Gemische³⁶, bei der sie mit radioaktiven Bleisotopen Verdampfungs- und Diffusionsprozesse unter Einwirkung von Kathoden- und Röntgenstrahlung auf Probengemische untersuchten, in einem Beitrag in der Zeitschrift technische Röntgenkunde³⁷ und in der Zusammenstellung seiner Baker-Vorlesungen 1930/31 in Ithaka⁷ auf die Entwicklung der Röntgenfluoreszenzanalyse ausführlich ein und zitiert dabei stets die wichtige Arbeit von Glocker und Schreiber²⁸ und häufig noch weitere Arbeiten von Glocker und seinen Mitarbeitern.

Die Entdecker der RFA

Zwischen Glocker und Hevesy gab es keine Prioritätsdiskussionen. Sie zitierten sich in ihren Artikeln gegenseitig und würdigten die Beiträge der jeweils anderen Schule. Sofern später in Monographien auf die Geschichte des Verfahrens eingegangen wird, wird die Entdeckung der RFA mehrfach Glocker zugeschrieben, dafür im Ausland öfters Hevesy. In neueren Monographien werden sowohl Hevesy als auch Glocker als Begründer der Röntgenfluoreszenzanalyse genannt.

Die Nennung von Glocker allein erscheint mir nicht korrekt, ebenso wie die Nennung von Hevesy ohne Erwähnung von Glocker, da, wie Hevesy 1933 an Grimm³⁴ schrieb, Glocker und Schreiber „sicher unabhängig von uns zum selben naheliegenden Gedanken gekommen“ sind.

Es erscheint mir angebracht, Hevesy, der die Entwicklung der Röntgenspektralanalyse von den Anfängen bis zur breiten Anwendung wesentlich gefördert und intensiv betrieben und als erster die Notwendigkeit der Fluoreszenzanzregung begründet hat, und Glocker, der mit einer von ihm konstruierten Röhre die erste

Anwendung publizierte, als Begründer der Röntgenfluoreszenzanalyse zu bezeichnen. In diesem Sinne korrigiere ich auch meine bisherige Formulierung in der Biographie von Hevesy¹¹. Dagegen darf man Hevesy und Coster als Begründer der eher entstandenen Röntgenspektralanalyse bezeichnen, zu der auch die Röntgenfluoreszenzanalyse gehört.

Während sich Hevesy nach der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität ganz deren Anwendung in den Biologie und Medizin widmete und dabei auch mit radioaktiven Indikatoren die Wirkung der Röntgenstrahlung auf das biologische Gewebe untersuchte, hat sich Glocker um die weitere Anwendung der Röntgenstrahlung in der Metallkunde und der Medizin verdient gemacht. So wie die Gesellschaft für Nuklearmedizin alljährlich eine Hevesy-Medaille verleiht, hat die Gesellschaft für Medizinphysik einen Glocker-Preis gestiftet.

Die Weiterentwicklung der Röntgenspektralanalyse insbesondere der Röntgenfluoreszenzanalyse

Selbst mit der Röntgenfluoreszenzanalyse waren die Probleme der quantitativen Analyse nicht ausgeräumt. Deshalb suchte man neben der ständigen Verbesserung der Spektrographen und der Einführung neuer Anregungs- und Nachweismethoden, die Kalibrierung mit Proben ähnlichen Zusammensetzung wie die Analysenproben zu verbessern. Gleichzeitig untersuchte man die den Nachweis beeinflussenden Parameter genauer, um sie in speziellen komplizierten Rechenprogrammen zu berücksichtigen.

Die Herstellung der Geräte für die Röntgenspektralanalyse begann in den Laboratorien. Da sich bereits seit vielen Jahren eine leistungsfähige Industrie für die medizinische Röntgentechnik entwickelt hatte, z.B. Siemens und Halske in Berlin, Müller in Hamburg, Koch und Sterzel in Dresden, Philips in Eindhoven, griff man in den Laboratorien oft auf industriell gefertigte Transformatoren zurück.

Interessante Angaben über die Weiterentwicklung der RFA finden sich in dem von VanGrieken herausgegebenen Handbuch der Röntgenspektrometrie³⁸. Weitere historische Angaben wurden einer Präsentation der Fa. NITRON entnommen³⁹. Nachdem über zwei Jahrzehnte die Registrierung der Spektren durch photometrische Auswertung der Schwärzung einer photographischen Platte oder eines Filmes erfolgte und die Geräte in Labors selbst hergestellt bzw. aus käuflichen Baugruppen zusammen gestellt wurden, kam 1948 ein erstes kommerzielles Gerät auf den Markt. Zu dieser Zeit ersetzten auch Friedmann und Birks die photographische Registrierung durch ein Zählrohr⁴⁰. Im Jahr 1950 brachten die Fir-

men Siemens und Philips industriell gefertigte RFA-Geräte auf den Markt, die schnell Einzug in Laboratorien der Stahl und Glasindustrie und der geologischen Institute hielten. Dabei spielte die Fa. Philips eine herausragende Rolle in der Entwicklung und Herstellung kompletter Röntgenfluoreszenzanalysatoren. Das 1956 eingeführte Gerät PW1520 wurde im großen Umfang im Bergbau und der metallurgischen Industrie genutzt.

Raymond Castaing und Andre Gutier (zit. in Anm. 38) sahen bereits 1951 die Möglichkeit, ein Elektronenmikroskop mit einem Röntgenspektrometer zu einer Elektronenmikrosonde zu kombinieren, die dann 1958 industriell gefertigt wurde und schnell Einzug in der Geologie und Metallurgie hielt.

Im Jahr 1956 erfolgten die ersten Experimente zur Anwendung der Synchrotronstrahlung für die RFA durch Tombouliau und Hartman am Cornell Elektronensynchrotron (siehe Anm. 38). Damit wurde eine völlig neue Qualität erreicht. Die hohe Strahlintensität des Synchrotrons ermöglicht eine so extrem hohe Auflösung der Wellenlängen, dass im Spektrum sogar der Einfluss der Nachbarn auf die angeregten Atome erkannt werden kann. Gleichzeitig war für die RFA eine starke Fokussierung für eine lokale Analyse möglich.

A. A. Sterk (siehe Anm. 38) wandte 1964 als erster Ionen, genauer Protonen zur Anregung von Röntgenstrahlung für die chemische Analyse an. Durch den Ersatz der Elektronen durch beschleunigte Protonen (PIXE = Proton induced X-ray emission) wurde die Empfindlichkeit erhöht.

Mit der Entwicklung der Halbleiterdetektoren aus Germanium und danach aus Silicium für die Spektrometrie der Röntgen- und niederenergetischen Gammastrahlung konnte man mit ihnen das bewegte System aus Kristall und Zählrohr ersetzen, die Spektrometrie wesentlich vereinfachen und die Spektrometer kompakter gestalten. Da hierbei nicht mehr durch die Streuung am Kristall die Wellenlänge, sondern die im Detektor absorbierte Energie gemessen wird, bezeichnet man das neue Verfahren energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA). Bei dieser Methode muss man allerdings eine gewisse Verringerung der Energieauflösung in Kauf nehmen. 1966 publizierten Harry Bowman und Mitarbeiter aus Berkeley die ersten Ergebnisse mit dieser Methode (siehe Anm. 38), die dann ab 1970 neben der wellenlängendispersiven Methode weitgehend eingesetzt wurde.

Da inzwischen auch eine gewisse Auswahl genügend langlebiger radioaktiver Nuklide zur Verfügung standen, deren Gammastrahlungsenergie zur Anregung der Röntgenfluoreszenz geeignet ist, konnte auch die Röntgenröhre mitsamt dem Hochspannungsgerät durch radioaktive Präparate ersetzt werden. J. R. Rhodes (s.

Anm. 38) wandte 1971 als erster diese Methode an, die dann auch zur Entwicklung tragbarer RFA-Geräte führte.

Für die Analyse geringer Mengen vor allem auf Oberflächen erschien besonders die Totalreflektion der Röntgenstrahlung, deren Prinzip schon 1923 von Compton demonstriert wurde, geeignet. Sie wurde 1971 von Yoneda und Horiuchi⁴¹ zuerst für die Röntgenspektalanalyse angewandt und von Aiginger und Wobrauschek⁴² weiterentwickelt.

Einsatz von Streutargets zur Unterdrückung des kontinuierlichen Untergrundes bei der RFA – ein Weg zur Verbesserung des Nachweisvermögens

Im Röntgenspektrum gibt es neben den charakteristischen Linien immer auch einen kontinuierlichen Bereich. Diese Strahlung ist, wie schon Barkla feststellte, im Gegensatz zu den Linien polarisiert. Man kann diesen kontinuierlichen Bereich, der bei den Linien einen störenden Untergrund verursacht, durch Polarisierung der zur Anregung verwendeten Röntgenstrahlung mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung an Festkörpern z.B. Graphit verringern. Champion und Whitem⁴³ führten 1963 das erste Experiment zur RFA mit polarisierter Röntgenstrahlung aus und erreichten eine Verbesserung der Nachweisgrenze von Kobalt.

Ein um 1980 vom Zentralen Geologischen Institut der DDR an die TU Dresden ergangener Auftrag zur Entwicklung eines RFA Gerätes für die Analyse von Gesteinsproben, mit dem man auch Konzentrationen im sub-ppm-Bereich bestimmen konnte, war für Brumme⁴⁴ Anlass, mit Hilfe von Monte-Carlo-Rechnung und Experimenten die optimalen Bedingung für die Gestaltung eines Targets für die BAKLA-Streuung zu ermitteln. Auf dieser Grundlage wurden 1990 Geräte im Zentrum für wissenschaftlichen Gerätebau der AdW der DDR gefertigt.

Noch im gleichen Jahr erfolgte die Übernahme dieser Entwicklung und von Mitarbeitern aus der TU Dresden durch die Fa. SPECTRO in Kleve, die 1996 das Spectro X-Lab 2000 mit Barkla- und Sekundärtargets auf den Markt brachte, worin erstmalig hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) zur Polarisation und Reflektion der Röntgenstrahlung eingesetzt wurde. Die SPECTRO-Gerätefamilie wurde in den Folgejahren, z.B. 1999 durch den Einsatz eines Silizium-Drift-Detektors (SDD) und eines gekrümmten HOPG Kristalls laufend weiterentwickelt, wobei im Jahr 2006 die erforderliche Leistung der Röntgenröhre auf 50 W verringert werden konnte. Durch den optimierten Geräteaufbau und durch die integrierten Auswerteroutinen haben sich die RFA-Geräte der Fa. SPECTRO für die energiedispersive Analyse etabliert⁴⁵. Da moderne Silizium-

Driftdetektoren ohne Verlust an Energieauflösung bis zu 10^6 Impulse verarbeiten können, und die BARKLA-Streuung mit einem Verlust an Strahlung verbunden ist, konnte man diese Detektoren nicht mehr optimal auslasten, um hohe Empfindlichkeiten zu erzielen. Deshalb wird die BARKLA-Streuung nicht mehr bevorzugt. Andererseits wurde von Heckel⁴⁶ nachgewiesen, dass man die BRAGG-Polarisation bei Energien $< 3\text{keV}$ vorteilhaft in der RFA einsetzen kann. Mit dieser Methode kann man mit nur 50 W Röhrenleistung die leichten Elemente im sub-ppm-Bereich analysieren und so z.B. in 300s Analysenzeit Nachweisgrenzen von $0,1\mu\text{g/g}$ S in Kraftstoffen erreichen.

Erfindung und Entwicklung der Röntgenfluoreszenzanalyse ein Ergebnis interdisziplinärer Forschung.

Anfangs waren es nur die Physiker, die das Wesen der Röntgenstrahlung erforschten und mit ihrer Hilfe den Aufbau der Atome untersuchten. Chemiker und Mineralogen erkannten die prinzipiellen Möglichkeiten der Röntgenstrahlung für die chemische Analytik und traten deshalb in den zwanziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts an die Physiker heran, die bis dahin ihre Gräte für die physikalische Forschung angefertigt hatten, um die Röntgenstrahlung für die Analytik nutzen zu können. Dieses Jahrzehnt war für die Entwicklung der Röntgenspektrometrie für die chemische Analyse eine sehr fruchtbare Zeit. Die Analytiker arbeiteten entsprechende Methoden aus und regten Verbesserungen an den Geräten an. Die meisten und entscheidendsten Beiträge dieser Jahre stammen ohne Zweifel von Georg von Hevesy. Es besteht kein Zweifel daran, dass er sich diesem Arbeitsgebiet gerade deshalb mit solcher Intensität zuwandte, weil nach der umfassenden Untersuchung der natürlichen Radioaktivität und ihrer Anwendungsmöglichkeiten in der Entwicklung der Kernphysik eine ruhige Phase eingetreten war. Nachdem Anfang der dreißiger Jahre mit der Entdeckung des Neutrons, der künstlichen Radioaktivität und der Erfindung leistungsfähiger Ionenbeschleuniger wieder eine stürmische Entwicklung der Kernphysik einsetzte, wandte sich auch Hevesy wieder der Radioaktivität zu, erschloss mit den gerade entdeckten künstlichen radioaktiven Isotopen völlig neue Anwendungsgebiete, wobei er weitere neue Analysenmethoden und die Grundlagen der Nuklearmedizin schuf.

Mit der erfolgreichen Entwicklung der Methoden fanden sich dann 25 Jahre später auch Betriebe, die die Analysengeräte kommerziell herstellten. Im Zusammenwirken von Forschern in den Instituten, Entwicklern in den Fertigungsbetrieben und den Analytikern, die immer höhere Anforderungen stellen, wurde die

Leistungsfähigkeit der RFA-Geräte laufend erhöht. Dabei fanden in den letzten fünf Jahrzehnten vor allem Entwicklungen der Elektronik Eingang in die Geräte, wobei die Grundprinzipien, die vor einem Jahrhundert von den Pionieren der Röntgenphysik gefunden wurden, immer wieder auf ihre ihnen innewohnenden Möglichkeiten getestet wurden.

Viele Entwicklungen der experimentellen Kernphysik konnten sehr erfolgreich in der Röntgenspektrometrie eingeführt werden. Das gilt nicht nur für die Strahlungsdetektoren vom Zählrohr bis zu den Halbleiterdetektoren, die elektronische Signalverarbeitung, die Auswertung der Spektren, und die mathematischen Methoden, wie die Monte-Carlo-Methode, sondern auch für so einen gewaltigen Beschleuniger wie das Synchrotron. Nicht zuletzt betraf es auch Wissenschaftler, die vorher auf dem Gebiet der angewandten Kernforschung tätig waren und danach ihre Erfahrungen bei der Weiterentwicklung der Röntgenspektrometrie einbrachten.

Ich danke Dr. Dirk Wissmann und Dr. Joachim Heckel von der SPECTRO Analytical Instruments GmbH & Co. in Kleve für ihre Informationen zur Entwicklungsgeschichte von RFA-Geräten ihrer Firma.

- 1 H. Ehrhardt u.a. (Hrsg.), Röntgenfluoreszenzanalyse - Anwendung in Betriebslaboratorien, Leipzig 1981, Hier S. 14.
- 2 Wilhelm Conrad Röntgen, * 27. März 1845 in Lennep, † 10. Februar 1923 in München. Er entdeckte 1895 die nach ihm benannten Röntgenstrahlen, die die medizinische Diagnostik revolutionierten und im 20. Jahrhundert zu weiteren wichtigen Entdeckungen z.B. der Radioaktivität führten. Er erhielt 1901 den Nobelpreis für Physik. S.a. Röntgen, C. W., „Über eine neue Art von Strahlen“, (1895).
- 3 Charles Glover Barkla, * 7. Juni 1877 in Widness, Lancashire; † 23. Okt. 1944 in Edinburgh. Barkla entdeckte für chemische Elemente charakteristische Linien, die Fluoreszenz bei der Streuung und die Polarisation der Röntgenstrahlung, die große Bedeutung für deren Einordnung als elektro-magnetische Welle hatte. Er wurde 1917 mit dem Nobelpreis für Physik „für seine Entdeckung der charakteristischen Röntgenstrahlung der Elemente“ ausgezeichnet. S.a. C. G. Barkla und C. A., Sadler, „Homogeneous secondary Röntgen radiations“, J. Phil. Mag. 6th series, 16 (1908), 550.
- 4 Sir William Henry Bragg * 2. Juli 1862 in Wigton † 12. März 1942 in London. Er war ab 1909 an der Universität Leeds, ab 1913 in London Professor für Physik, untersuchte Radioaktivität und Röntgenstrahlung und entwickelte gemeinsam mit seinem Sohn William Lawrence (*1890 † 1971) die Drehkristallmethode. Beide stellten die Braggsche Gleichung auf, die zeigt, dass Reflexion der Strahlung erfolgt, wenn der durch den Abstand d zwischen parallelen Gitterebenen und deren Winkel θ mit dem Röntgenstrahl bestimmte Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist: $n \lambda = 2 d \sin \theta$. s.a. W. H. Bragg

- und W. L. Bragg, „The reflection of X-Rays by Crystals“, Proc. Roy. Soc. A88 (1913), 429 und W. L. Bragg, X-Rays and Crystal Structure, London 1915.
- 5 Max von Laue, * 9. Okt. 1879 Pfaffendorf bei Koblenz, † 14. April 1960 in Berlin. Im Jahr 1912 entdeckte er mit Friedrich und Knipping die Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallen und wies damit sowohl den Wellencharakter der Röntgenstrahlung als auch die Gitterstruktur der Kristalle nach. Er erhielt 1914 den Nobelpreis für Physik. Siehe: W. Friedrich, P. Knipping und M. v. Laue, „Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen“, Ann. der Physik, 41 (1913), 971, M. v. Laue, „Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen“, Ann. der Physik 41 (1913), 989.
 - 6 Henry Gwyn Jeffreys Moseley, * 23. Nov. 1887 in Weymouth, England, † 10. Aug. 1915 in Gallipoli, Türkei. 1913 fand Moseley mit Hilfe der Röntgenspektroskopie eine Beziehung zwischen der Wellenlänge und der Ordnungszahl. Diese ist damit nicht mehr eine auf der Reihenfolge der Atomgewichte sondern auf der Kernladung basieren Zahl. Mit ihr bekommt jedes Element den richtigen Platz im Periodensystem. Er zeigte, dass es im PSE Lücken gab. Seine Arbeiten waren ein wichtiger Beweis für das Bohrsche Atommodell. Siehe H. G. Moseley, „The high frequency spectra of elements“, J. Phil. Mag. (1913), 1024.
 - 7 Abb. 1 und 2, reproduziert in G. v. Hevesy, Chemical analysis by X-rays and its application. The George Fisher Baker non-resident Lectureship in chemistry at Cornell University, Mc Graw-Hill Book Comp. New York, 1932.
 - 8 J. D. Cockcroft, George de Hevesy, 1885-1966, Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society, Vol. 13, 1967. Dieser Nachruf wurde auf der Grundlage von Hevesys persönlichen Erinnerungen geschrieben. Eine Fassung von Hevesy befindet sich im Archiv der MPG, Berlin-Dahlem.
 - 9 Karl Manne Georg Siegbahn, * 3. Dez. 1886 in Örebro, Schweden, † 26. Sept. 1978 in Stockholm. Siegbahn verbesserte die Experimentiertechnik in der Röntgenspektroskopie und wandte die Quantenmechanik für das Verständnis der Atomschalen an. Dafür erhielt er 1924 den Nobelpreis für Physik. Siehe auch M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays, Oxford 1925.
 - 10 Dirk Coster, * 5. Oktober 1889 in Amsterdam, † 12. Februar 1950 in Groningen. Er studierte Physik in Leiden, wo er 1922 promovierte. Danach arbeitete er bei Karl Manne Siegbahn in Lund und Niels Bohr in Kopenhagen. 1924 bis 1949 lehrte er Experimentalphysik an der Universität Groningen.
 - 11 Georg Karl von Hevesy, * 1. August 1885 in Budapest, † 5. Juli 1966 in Freiburg i. Br., Biographien: Hilde Levi, George de Hevesy – Life and Work, Copenhagen, 1985; S. Niese, Georg von Hevesy – Wissenschaftler ohne Grenzen, Dresden, 2005, s.a. S. Niese, Georg Karl von Hevesy als Ordinarius für Physikalische Chemie in Freiburg, 1926-1934, Mitteilungen der FG Geschichte der Chemie der GDCh, 17 (2004), 159.
 - 12 G. v. Hevesy, „Über die Auffindung des Hafniums und den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von diesem Element“, Chemiker-Ztg. 47 (1923), 345; D. Coster und G. v. Hevesy, „Über das Element der Atomzahl 72“, Naturwissenschaften 11 (1923), 133; „The new element hafnium“, Nature 111 (1923), 182 und Nature 111 (1923), 252; Coster, D., Z. Elektrochemie 29 (1923), 344.
 - 13 N. Bohr, „The structure of the atoms“, Nobel Lecture, Stockholm, 11. Dez. 1922.

- 14 V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, „Das Vorkommen des Elementes No. 72 (Hafnium) im Malakon und Alvit“, *Saertryk av Norsk Geologisk Tidsskrift* 7 (1923), 1.
- 15 A. Dauviller, *compt. rend.* 174 (1922), 1347.
- 16 W. Noddack, I. Tacke und O. Berg, *Naturwissenschaften* 13 (1925), 567.
- 17 A. Hadding, *Ing. Vetensk. Akad. Handl.* 1922, S. 118, Hadding, A., „Mineralanalyse nach röntgenspektroskopischer Methode“, *Z. anorg. allg. Chem.* 122 (1922), 195-200.
- 18 G. v. Hevesy und J. Böhm, „Die quantitative Bestimmung des Tantals auf röntgenspektroskopischem Wege“, *Z. anorg. Chemie* 164 (1927), 69.
- 19 G. v. Hevesy und V. T. Jantzen, „Über den Hafniumgehalt einiger historischer Zirkonpräparate“, *Naturwissenschaften* 12 (1924), 729.
- 20 D. Coster, Y. Nishina, *Chem. News* 130 (1925), 149.
- 21 D. Coster, M. J. Druyvensteijn, *Z. Physik* 40 (1927), 765-774.
- 22 Georg Karl von Hevesy, * 1. August 1885 in Budapest, † 5. Juli 1966 in Freiburg. Er studierte in Budapest, Berlin und Freiburg, promovierte 1908 in Freiburg, war Assistent in Zürich und Karlsruhe, 1912-1913 Gaststudent bei Rutherford in Manchester, 1913 im Radiuminstitut in Wien, habilitierte sich in Budapest und war nach dem Militärdienst 1919 einige Monate Professor in Budapest. Er war Gastwissenschaftler in Kopenhagen von 1920 bis 1926 und von 1934 bis 1943 und in Stockholm 1943 bis 1965. 1926 bis 1934 war er Professor und Direktor des Instituts für Physikalische Chemie in Freiburg i. Br., wo die Röntgenspektroskopie sein Hauptarbeitsgebiet war. *S.a. Anm.* 11.
- 23 G. v. Hevesy, E. Alexander und K. Würstlin, „Über das Häufigkeitsverhältnis Niob-Tantal in Titanmineralien“, *Z. anorg. allg. Chemie* 181 (1929), 95-100; G. v. Hevesy, „Quantitative chemical analysis by X-rays and its application“, *Nature* 124 (1929), 841.
- 24 Richard Glocker, * 21. Sept. 1890, † 31. Jan. 1978. Er gründete 1922 an der TH Stuttgart ein Röntgenlabor, wurde dort 1925 Ordinarius für Röntgenkunde und war 1934-1962 im Kaiser-Wilhelm-Institut, später Max-Planck-Institut für Metallphysik in Stuttgart.
- 25 R. Glocker und W. Frohnmayer, „Über die röntgenspektroskopische Bestimmung der Gewichtsanteile eines Elementes in Gemengen und Verbindungen“, *Ann. Physik* 76 (1925), 369-395.
- 26 R. Glocker und Kaupp, *Ann. Physik* 64 (1921) 541, s.a. R. Glocker, Kaupp und Widemann, *Ann. Physik*, 85 (1928), 313.
- 27 R. Glocker, „Über den Strahlenschutz in Röntgenbetrieben“, *Naturwissenschaften* 12 (1924), 169-173; „Über das Grundgesetz der physikalischen Wirkungen von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge“, *Z. Physik* 43 (1927), 827-838.
- 28 R. Glocker und H. Schreiber, „Quantitative Röntgenspektroanalyse mit Kaltanregung des Spektrums“ *Ann. Physik* 85, 1089-1102, (1928); *Annalen Physik* 3 (3) (1929), 409-428.
- 29 G. v. Hevesy, J., Böhm und A. Faessler, „Quantitative röntgenspektroskopische Analyse mit Sekundärstrahlen“, *Z. Physik* 63 (1930), 74.
- 30 E. Alexander und A. Faessler, „Eine neue lichtstarke Röntgenröhre zur Fluoreszenzerregung“, *Z. Physik* 68 (1931), 260-266.

- 31 G. v. Hevesy und J. C. Calvert, „Quantitative Bestimmung von Kalium in Bodenproben auf röntgenspektroskopischem Wege“, *Naturwissenschaften* 18 (1930), 529-530.
- 32 G. v. Hevesy und E. Alexander, *Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlung* Leipzig, 1933.
- 33 H. Grimm, Besprechung von G. v. Hevesy, E. Alexander, *Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlung*. Leipzig 1933, in *Z. Angew. Chemie* 1933.
- 34 G. v. Hevesy, Brief an H. Grimm vom 06.11.1933, *Archiv des Deutschen Museums München*.
- 35 R. Glocker, R., *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde* (3. Auflage, Springer 1949).
- 36 G. v. Hevesy und A. Faessler, „Über die Wirkung von Kathodenstrahlung auf Gemische“, *Z. Physik* 88 (1934), 336-341.
- 37 G. v. Hevesy, „Quantitative röntgenspektroskopische Analyse mit Sekundärstrahlen“, *Ergebnisse der technischen Röntgenkunde* 2 (1931), 282-294.
- 38 R. E. VanGrieken und A. A. Markowicz, (ed.), *Handbook of x-ray spectrometry*, New York, 2002.
- 39 www.nitron.com/Content/xrf/history_xrf.asp (2006).
- 40 H. Friedmann, L. S. Birks, „A Geiger Counter for X-Ray Fluorescence Analysis“, *Rev. Sci. Instrum.* 19 (1948), 323.
- 41 Y. Yoneda, T. Horiuchi, *Rev. Sci. Instr.* 42 (1971), 1069.
- 42 H. Aiginger, P. Wobruschek, „A Method for Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis in the Nanogram Region“, *Nucl. Instr. Meth.* 114 (1974), 157.
- 43 K. P. Champion, R. N. Whitem, *Nature* 199 (1963), 1082.
- 44 M. Brumme, *Die BARKLA-Polarisationseinrichtung in der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse*, Diss. TU Dresden, 1990.
- 45 D. Wissmann, SPECTRO Analytical Instruments GmbH & Co., persönl. Mitteilung 2007, s.a. Internetpräsentation der Fa. SPECTRO, Kleve, 2. Juli, 2003.
- 46 J. Heckel, persönl. Mitteilung (4.Mai 2007).