

Die Serien der PTB-Berichte:

Atomphysik	PTB-APh
Dosimetrie	PTB-Dos
Elektrizität	PTB-E
Elektronische Entwicklung	PTB-EW
Fertigungsmeßtechnik	PTB-F
Literaturzusammenstellungen und Veröffentlichungsverzeichnisse	PTB-L
Mechanik und Akustik	PTB-MA
Medizinische Meßtechnik	PTB-MM
Neutronenphysik	PTB-N
Internationale Organisation für Gesetzliches Meßwesen	PTB-OIML
Optik	PTB-Opt
Physikalische Grundlagen	PTB-PG
Radioaktivität	PTB-Ra
Sicherstellung und Endlagerung radioaktiver Abfälle	PTB-SE
Technisch-Wissenschaftliche Dienste	PTB-TWD
Wärme	PTB-W

Ausgelaufene Serien:

Institut Berlin der PTB	(bis 1980)	PTB-IB
Akustik	(bis 1985)	PTB-Ak
Mechanik	(bis 1985)	PTB-Me
Forschungs- u. Meßreaktor Braunschweig	(bis 1988)	PTB-FMRB
Neutronendosimetrie	(bis 1988)	PTB-ND

Herausgeber:

Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Bundesallee 100
Postfach 33 45
D-3300 Braunschweig

Telefon (0531) 5920
Telefax: (0531) 592 4006
Telex: 09-52822 ptb d

Institut Berlin
der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
Abbestraße 2-12
D-1000 Berlin 10 (Charlottenburg)

Telefon: (030) 34811
Telefax: (030) 8893494
Telegramme: bundesphysik berlin

Vertrieb:

Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Postfach 10 11 10
Am Alten Hafen 113-115
D-2850 Bremerhaven 1
Telefon: (0471) 460 93-95

Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Wärme

PTB-Bericht W-41



Einsatz der Glimmentladungstechnik in der Spektrometrie

Vorträge des 78. PTB-Seminars am 4./5. Mai 1988

in Braunschweig

von

Wolfgang Richter, Detlef Schiel (Hrsg.)



Inhaltsverzeichnis

	Vorwort	1
2/563	Spektralanalyse mit Glimmentladungen - Gegenwärtiger Stand und Zukunftsaussichten - K. Laqua, Dortmund	3
2/564	Spektralanalytik in der PTB W. Richter Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig	51
2/565	Erfahrungen mit einer Glimmentladungslampe mit zusätzlicher Mikrowellenanregung und Untersuchung des Anregungsprozesses E. B. M. Steers The Polytechnic of North London, London F. Leis Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund	77
2/566	Fourier-Transform-Spektrometrie mit einer Glimmentladungs- lampe für die Elementanalytik E. B. M. Steers The Polytechnic of North London, London A. P. Thorne Imperial College of Science and Technology, London	86

- Application of Modulation Technique to Glow Discharge Spectrometry 95
- K. Wagatsuma and K. Hirokawa
Institute for Materials Research, Tohoku University,
Sendai, Japan
- 2/581 ✓ Automatisches Auswertungsverfahren von Spektren auf Photoplatten 121
- D. Schiel
Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig
- 2/588 ✓ Untersuchungen zum Einsatz der Glimmlampe für ein spektral-analytisches Universalverfahren zur Pulveranalyse 141
- G. Ehrlich und H. Scholze
Akademie der Wissenschaften der DDR, Dresden
- Spektrochemische Analyse von Zink, Zinklegierungen und Zinkerzen mit der Glimmentladungslampe als Lichtquelle 156
- M. Dogan und A. Olgun
Erciyes Oniversitese, Kayseri, Türkei
- 2/592 ✓ Anwendungen der Glimmentladung für Untersuchungen an Eisen- und Nickel-Basis-Legierungen 174
- D. S. Guntur, M. Masurkiewicz, A. Naoumidis und H. Nickel
Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich
- Die analytische Qualitätskontrolle von Legierungen der Edelmetallgießerei mit Hilfe des Glimmlampen-Emissions-spektrometers 178
- M. Brill
W. C. Heraeus GmbH, Hanau

V o r w o r t

Am 4. und 5. Mai 1988 fand in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt zum ersten Mal ein Seminar über die in der spektrometrischen Materialanalyse in steigendem Maße eingesetzte Glimmentladungstechnik statt. Das Ziel war, den Stand der Meßtechnik und wissenschaftlichen Erkenntnis auf diesem wichtigen Teilgebiet der Spektralanalytik darzustellen und die Weiterentwicklung durch Erfahrungsaustausch zwischen Anwendern aus der Industrie, Herstellern spektralanalytischer Meßgeräte und Forschungsinstituten zu fördern.

Die Anregung kam vom Deutschen Arbeitskreis für Spektroskopie (DASp) in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, der über die Normungsarbeit auf dem Gebiet der Spektrometrie enge Verbindungen zur PTB hat. Die große wirtschaftliche Bedeutung rationeller und zuverlässiger spektrometrischer Meßverfahren in der Materialanalytik ließen ein PTB-Seminar als geeignetes Forum erscheinen. Das chemische Laboratorium der PTB, das als Dienstleistungslabor für den Bedarf der Bundesanstalt eigene Arbeiten auf diesem Gebiet vorweisen kann, hat die Koordinierung und Organisation unter Mitwirkung eines Beratergremiums übernommen. Ein besonderes Interesse der PTB an dieser Veranstaltung ergibt sich aus dem steigenden Eigenbedarf an Präzisionsmaterialanalytik mit spektrometrischen Methoden. Im übrigen hat die Spektrometrie in der PTB eine lange Tradition. Neben den bahnbrechenden Arbeiten der PTR, der Vorgängerin der PTB, zur Ermittlung der spektralen Energieverteilung des schwarzen Strahlers, auf denen Max Planck die Quantentheorie aufbaute, sind vor allem die fundamentalen Beiträge Friedrich Paschens zu nennen, des wohl größten und vielseitigsten Spektroskopikers überhaupt. Paschen war von 1924 bis 1933 Präsident der PTR.

Das Seminar fand breites internationales Interesse. Die etwa 60 Teilnehmer aus der Industrie, Universitäten und anderen Forschungsinstituten kamen überwiegend aus der Bundesrepublik Deutschland, aber auch aus der DDR, aus England, der Schweiz, den Niederlanden, Frankreich, der Türkei und Japan. Der gegenwärtige Stand und die Weiterentwicklungsmöglichkeiten der Glimmentladungstechnik in der optischen Emissionsspektrometrie wurden in Form von Vorträgen und Postern dargestellt.

Das Hauptaugenmerk richtete sich auf die Steigerung der Präzision und Genauigkeit der Ergebnisse. Hier wurden in den letzten Jahren beachtliche Fortschritte erzielt. Die Glimmentladungstechnik hat sich zu einem Universalverfahren entwickelt, das vor allem wegen des probenrepräsentativen Materialabbaus durch Zerstäubung für die Analyse von Metallen (z.B. Stählen, Edelmetallen, Legierungen) und Nichtmetallen (z.B. Erzen, Schlacken, Keramiken) gleichermaßen geeignet ist. Von besonderem Interesse waren die komplexen und noch in vielen Fällen ungeklärten Prozesse beim Abbau von in Kupfermatrix eingepreßten elektrisch nichtleitenden Materialien beim Analysenvorgang.

Dieser Bericht enthält die Ausarbeitungen eines großen Teils der Beiträge. Für die zusätzliche Mühe gebührt den Autoren besonderer Dank.

Der Helmholtz-Fonds e.V. hat dieses Seminar finanziell unterstützt.

Braunschweig, 1989

Die Herausgeber

SPEKTRALANALYSE MIT GLIMMENTLADUNGEN

-Gegenwärtiger Stand und Zukunftsaussichten-

K. Laqua, Dortmund

1 Einleitung

Glimmentladungen als Anregungsquellen für die Spektralanalyse sind elektrische Gasentladungen bei vermindertem Druck im Bereich von 10^2 bis 10^3 Pa in Edelgasatmosphäre. Die Abbildung 1 [1] zeigt den grundsätzlichen Aufbau einer Glimmentladungsquelle. Die Analysenprobe dient entweder als Kathode oder wird auf einen kathodischen Träger aufgebracht. Elektrisch nicht leitende oxidische Materialien werden als Metallpulverpreßlinge analysiert.

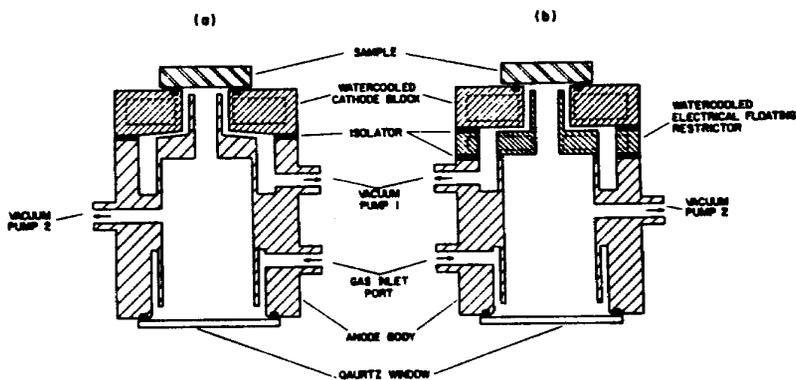


Abb. 1 a) Glimmlampe nach Grimm [2]

b) Modifizierte Glimmlampe mit potentialfreiem Begrenzerröhr nach Ferreira et al. [1]

2 Grundlagen

In einer Glimmentladung können phänomenologisch mehrere verschiedene Zonen (Abb. 2) unterschieden werden: ein schmaler Dunkelraum an der Kathode (K), der Astonische Dunkelraum (AD), der Glimmsaum E, der Kathoden- oder Hittorfsche (Crookesche) Dunkelraum (HD), das negative Glimmlicht (G), das in den Faradayschen Dunkelraum (FD) übergeht, die leuchtende, oftmals strukturierte positive Säule (P), der Anodendunkelraum und manchmal das Anodenglimmlicht. Nur die kathodennahen Teile der Entladung bis zum Ende des negativen Glimmlichts sind notwendig, um die

Entladung aufrecht zu erhalten. Auf dieses Gebiet, den Kathodenfall, entfällt der Hauptteil der Brennspannung.

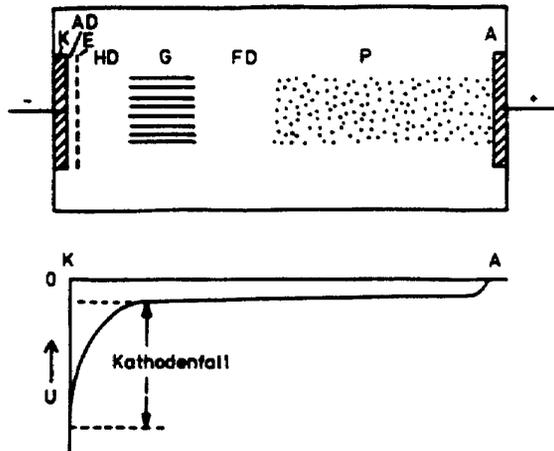


Abb.2 a) Schichtung einer Glimmentladung b) Potentialverlauf

Die elektrischen, spektralen und analytischen Eigenschaften werden bestimmt durch Material, Größe und Form der Elektroden, hauptsächlich der Kathode, die geometrische Anordnung, Betriebsgas und sein Druck, den elektrischen Strom (genauer Stromdichte) und die Brennspannung. Bei den letzten drei Parametern wird durch Vorgabe von jeweils zwei der dritte eindeutig festgelegt. Bei genügend großer, nicht vollständig vom Entladungsansatz bedeckter Kathodenoberfläche ist bei vorgegebenem Druck die Brennspannung nahezu unabhängig vom -vergleichsweise- niedrigen Strom. Bei dieser normalen unbehinderten Glimmentladung ändert sich mit dem Strom (bei konstanter Stromdichte) lediglich die von der Entladung bedeckte Kathodenfläche. Erst bei vollständiger Bedeckung steigt die Brennspannung mit dem Strom an. Aus der Behinderung ergibt sich die anomale Glimmentladung, in der durch Brennspannungen bis über 1 kV bei Strömen von 25 bis 200 mA genügend hohe Leistungen zur Verfügung stehen, um effizient Kathodenmaterial abzubauen und anzuregen. Für analytische Anwendungen werden daher anomale Glimmentladungen eingesetzt.

Je nach der Kathodenform werden zwei Arten von Glimmentladungsvorrichtungen unterschieden: für Entladungen mit ebenen und für Entladungen mit Hohlkathoden. Die letzteren werden bereits seit langem für die Bestimmung von Spuren und von Elementen mit schwer anregbaren Analyselinien, als Primärstrahlungsquellen für die Atomabsorptionsanalyse AAS etc. eingesetzt. Sie sind in vieler Hinsicht eine Ergänzung der

Glimmentladungen mit ebener Kathode zur zuverlässigen Bestimmung geringer Gehalte. Dies hat z.B. Thelin [19] eindrucksvoll gezeigt. Obwohl, zumindest bei den kalten Hohlkathoden, die zugrunde liegenden Prozesse dieselben sind, wird sich dieser Bericht im wesentlichen auf Entladungen mit ebener Kathode beschränken.

Glimmentladungen mit ebenen kalten Kathoden (nicht ebene Böden von Hohlkathoden!) wurden dagegen erst durch Grimm [2] zu einer für praktische Zwecke brauchbaren Glimmentladungsquelle (Abb.1) für die Analytik erschlossen. (Der Ausdruck -"lampe" ist unglücklich gewählt, da hiermit sonst eine abgeschmolzene Vorrichtung bezeichnet wird und sollte daher möglichst vermieden werden). In dieser Quelle wird die Entladung kathodenseitig durch ein kleines Rohr begrenzt und damit behindert. Dieses Begrenzerrohr befindet sich entweder auf Anodenpotential oder ist potentialfrei und in so kleinem Abstand von der Kathode, daß zwischen der Stirnfläche des Rohres und der Kathode keine Entladung stattfinden kann. (Abstand kleiner als mittlere freie Weglänge der Elektronen). Einige Vorgänge an der Oberfläche der Probe und im kathodennahen Bereich der Entladung können anhand der Abb. 3 beschrieben werden. Rechts sind Prozesse mit Trägergasatomen, links entsprechende mit Probenatomen dargestellt:

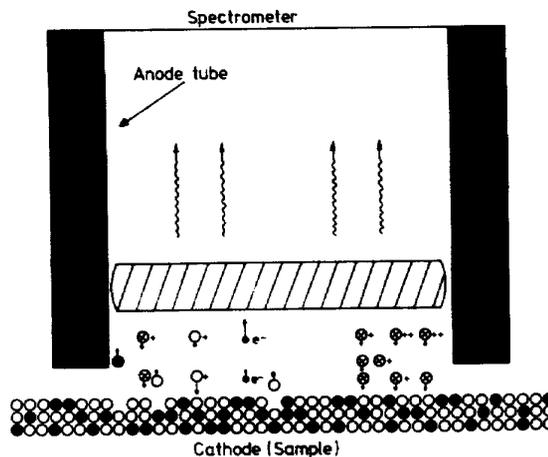


Abb. 1 Glimmentladung. Vorgänge in der Nähe der Kathode. Schräg schraffierte Zone bedeutet die Glimmschicht. Durchkreuzte Teilchen: Argon.

Elektronen, z.B. durch Photoeffekt aus der Oberfläche erhalten, werden im elektrischen Feld des Kathodenfalls beschleunigt, bis sie genügend Energie erreicht haben, um Atome des Arbeitsgases, z.B. Argon.

wirkungsvoll zu ionisieren. Damit stehen weitere freie Elektronen für Beschleunigung und Stromtransport zur Verfügung. Die gebildeten positiven Ionen formen eine Raumladung im Bereich des negativen Glimmlichts. Die Gruppe der langsamen Elektronen regt mit gutem Wirkungsgrad durch Stöße Atome aller Bestandteile des Plasmas, darunter auch von der Probe herrührende, zur Strahlung an.

Ionen des Trägergases werden in Richtung Kathode beschleunigt. Unterwegs werden sie durch Resonanzumladung mit neutralen Atomen desselben Elementes neutralisiert. Sie setzen ihren Weg mit der bis dahin erreichten Energie fort. Die ehemals neutralen Atome werden als Ionen wieder beschleunigt bis zum nächsten Ladungsaustausch und so fort, so daß endlich so viele Ionen, wie anfänglich in der Glimmschicht gebildet worden sind, aber mit niedriger Energie, und viele neutrale Atome, ebenfalls mit niedriger Energie, auf die Kathodenoberfläche auftreffen und dort hauptsächlich neutrale, teilweise angeregte Atome, aber auch geladene Atome, also Ionen, sowie Moleküle und größere Gruppen von Atomen (cluster) mechanisch durch Impulsübertragung ablösen, also zerstäuben. Die auftreffenden Teilchen haben eine durch zahlreiche Stöße verursachte breite Geschwindigkeits- und Richtungsverteilung. Die abgelösten Teilchen verlassen die Oberfläche mit verhältnismäßig geringer Energie, da die Energie der auftreffenden Teilchen hauptsächlich für Ablöse- und Austrittsarbeit sowie zur Anregung von Gitterschwingungen (Erwärmung der Probe) verbraucht wird. Die zerstäubten neutralen Atome diffundieren in die Entladung, wo sie zur Strahlung angeregt werden und schließlich (sehr unerwünscht) auf das Fenster oder die Innenwände des Anodenrohres und der Lampe auftreffen und dort kondensieren. Ein Teil der Probenatome wird ionisiert durch Stöße mit metastabilen Argonatomen (Penningeffekt) oder mit Elektronen und anschließend in Richtung Kathode beschleunigt. Diese Ionen durchlaufen den vollen Kathodenfall (keine Resonanzumladung), prallen mit entsprechend hoher Energie auf die Oberfläche und zerstäuben ebenfalls Material. Der Anteil der Selbstzerstäubung an der Gesamtzerstäubung kann hoch sein. Er hängt von den Betriebsbedingungen der Lampe, insbesondere dem Druck ab. In der Literatur herrschen verschiedene Meinungen über die maßgebenden Vorgänge bei der Ionisierung der Atome des Arbeitsgases. Denk [4] hält aufgrund seiner massenspektroskopischen Messungen mit Energieselektion den Penning-Effekt für entscheidend, Ferreira et al. [5] aufgrund optischer Absorptionsmessungen dagegen nicht.

Infolge der starken seitlichen Saugwirkung der Pumpe, die den niedrigen Druck zwischen Röhrchenstirnwand und gegenüberliegender Probenoberfläche aufrecht erhält, werden die zerstäubenden Teilchen zentrifugal abgelenkt, so daß außen (auch wegen des dort herrschenden niedrigeren Drucks) wirkungsvoller zerstäubt wird als innen. Aus demselben Grund lagern sich die zerstäubenden Probenatome bei der Selbstzerstäubung als eine Aufwallung unter der Stirnfläche des Begrenzerrohres ab.

Innerhalb des Walls wird das Kathodenmaterial Schicht-für-Schicht durch Zerstäubung abgebaut. Abbaugleichgewicht stellt sich im allgemeinen nach kurzer Zeit ein. Dann hat das in die Entladung gelangende Material die gleiche Zusammensetzung wie die feste Probe.

Abb. 4 zeigt ausschnittsweise einen Abbaufleck auf einer Aluminiumprobe nach längerem Abglimmen. Der Kraterboden ist aufgeraut und strukturiert infolge unterschiedlicher Abbauraten für verschiedene Kristallite und ihre Orientierungen.

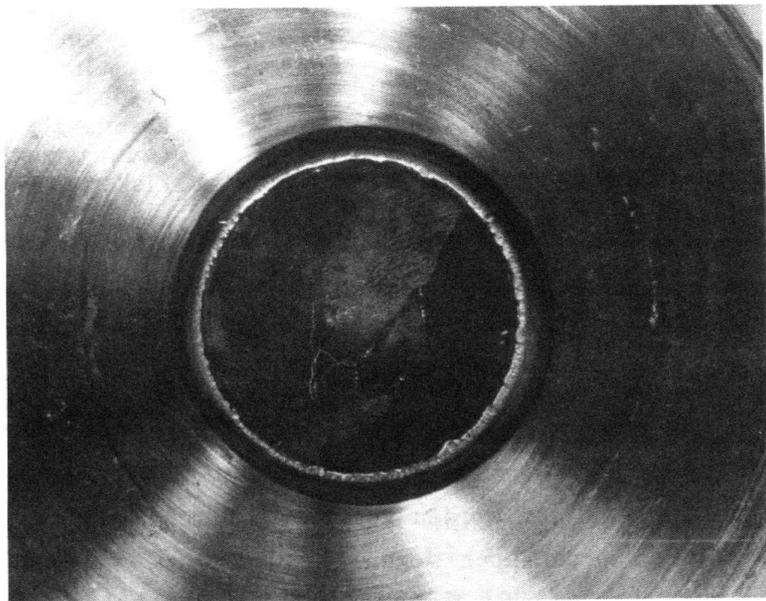


Abb. 4 Oberfläche einer Aluminiumprobe nach Abglimmen. [6] Durchmesser des Abglimmfleckes: 8 mm
Aufscheinen der kristallinen Struktur

In Abb. 5 ist der Abbaukrater eines Kupferpulverpreßlings eines Gesteins dargestellt. Das Kupfer erscheint hell, die Mineralfragmente sind dunkel. Sie müssen erst mit Metall bedeckt sein, bevor sie abgebaut werden können. Daher dauert bei Preßlingen die Einstellung eines Abbaugleichgewichts wesentlich länger als bei kompakten Metallen.

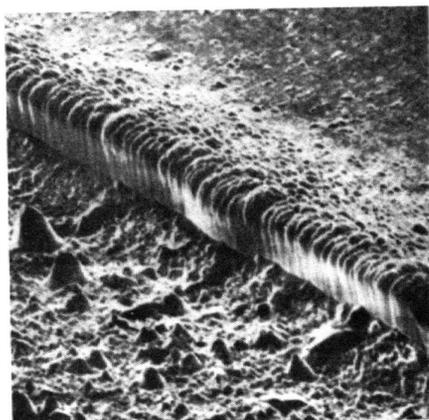


Abb. 5 Kraterrand eines Pulverpreßlings. [7]

Zur Erläuterung von Vorgängen im Plasma dient nachstehende Übersicht:

Tabelle 1. Einige Stoßprozesse im Glimmentladungsplasma. (Ar gilt für Edelgase, M soll ein Probenatom sein.)

Ar	+	e	---	Ar ⁺	+	2 e	+	ΔE	Elektronenstoßionisierung
Ar	+	e	---	Ar ⁺⁺	+	3 e	+	ΔE	Doppelte Ionisierung
Ar ⁺	+	Ar	---	Ar	+	Ar ⁺			Resonanzladungsaustausch
Ar ⁺⁺	+	Ar	---	Ar	+	Ar ⁺⁺			Resonanzladungsaustausch
Ar ⁺⁺	+	Ar	---	Ar ⁺	+	Ar ⁺			Ladungsaustausch
Ar	+	e	---	Ar [*]	+	e	+	ΔE	Elektronenstoßanregung
M	+	e	---	M [*]	+	e	+	ΔE	
M	+	e	---	M ⁺⁺	+	2e	+	ΔE	
M	+	e	---	M ⁺	+	2e	+	ΔE	
M ⁺	+	e	---	M [*]	+	e	+	ΔE	
M	+	Ar ^m	---	M ⁺	+	A	+	Δe	Ionisierung durch meta- stabile Ar-Atome (Penning Effekt)

Die Analysenlinien, vor allem die besonders leicht anregbaren Hauptnachweislinien der Analyten werden vorwiegend durch Elektronenstoß zur Strahlung angeregt, so daß auch wegen des niedrigen Druckes der Einfluß von Atomen und Ionen anderer Elemente auf die Anregung dieser Linien gering ist. Dies gilt nicht für die Zerstäubung, so daß zur Vermeidung von Matrixeffekten stets Intensitätsverhältnisse in Bezug zu Verhältnissen von Gehalten gebracht werden sollten.

Von der Termstruktur des benutzten Edelgases abhängige selektive Strahlungsverstärkung einzelner Spektrallinien (vor allem Ionenlinien) sind von Steers und Fielding [8] beobachtet und mit dem Duffendach-Effekt erklärt worden (siehe hierzu die untere Zeilen der obigen Tabelle). Danach sind Ionisierung und Anregung durch Stoß mit einem anderen Ion besonders wahrscheinlich, wenn die Energien nahezu übereinstimmen.

Derartige Vorgänge spielen offenkundig in Glimmentladungsplasmen eine erhebliche Rolle. Die Hauptnachweislinien, meist die Resonanzlinien der Analyten sind, soweit bekannt, aber stets intensiver als selektiv verstärkte andere Linien. Wegen des niedrigen Druckes in der Entladung herrscht kein lokales thermo-dynamisches Gleichgewicht(LTE): Die Gas-temperatur ist viel niedriger als die Anregungstemperatur und niedriger als z.B. in Bogen- und Funkenentladungen bei Normaldruck. Somit sind Linienverbreiterungen infolge des Dopplereffekts sowie Selbstabsorption bei geeigneten Analysenlinien ebenfalls gering. Selbstumkehr als mögliche Folge der Selbstabsorption kann praktisch vermieden werden. Der durch eine Analysenlinie erfaßbare Gehaltsbereich, der sogenannte analytische Bereich, ist daher so groß, daß in den meisten Fällen dieselbe Analysenlinie von der Nachweisgrenze bis zu Massenanteilen von nahe 100 % benutzt werden kann.

Gründliche Untersuchungen zur Physik der Glimmentladungen sind in den Jahren von 1976 bis 1983 in Südafrika durchgeführt worden und in [1] referiert. Eine neuere Arbeit stammt von McDonald [9]. Diese Arbeiten befassen sich u.a. mit Elektronendruck, Gas- und Anregungstemperaturen, der Rolle der metastabilen Terme des Argons und dem Nachleuchten des Plasmas. Entgegen der End-On- Beobachtungsart für die Analyse können hier nur Side-On-Beobachtungen eindeutige Ergebnisse liefern.

Typische Betriebsbedingungen für Glimmentladungsquellen nach Grimm sind nachstehend zusammengestellt:

Tabelle 2. Betriebsparameter für Glimmlampen nach Grimm

Abbrandfleckdurchmesser:	$5 \leq d \leq 10$ mm (typisch 8 mm)
Arbeitsgas: Argon 99,99%	
Gasdruck:	$300 < p < 1000$ Pa ($3 < p < 10$ mbar)
Stromstärke:	$50 < I < 150$ mA
Brennspannung:	$600 < U_b < 1200$ V
Abbaurrate (Masse):	$10 < dM/dt < 80$ µg/s
Erosionsrate (Tiefe):	$25 < dl/dt < 200$ nm/s

Betriebsarten (Druck p konstant):

Energie [Q]	Leistung [P]	Brennspannung [U _b]	Strom [I]	Zeit [t]
$Q = U_b \int I dt$	variabel	konstant	variabel	konstant
$Q = I \int U_b dt$	variabel	variabel	konstant	konstant
konstant	konstant	variabel	variabel	konstant
$Q = Pt$	konstant	variabel	variabel	variabel

Moderne elektrische Versorgungsgeräte mit elektronischer Regelung erlauben die wahlweise Verwendung der verschiedenen Betriebsarten. Während $U_B = \text{konstant}$ verbreitet bei der Metallanalyse eingesetzt wird, ergibt $P = \text{konstant}$ gute Resultate bei der Analyse von Pulverpreßlingen. Mit $I = \text{konstant}$ ist die starrste Regelung zu erzielen, wie es in der Anfangsphase einer Tiefenprofilanalyse erforderlich sein kann. Von den Betriebsbedingungen p, I, U_B sind jeweils zwei frei wählbar, der dritte ist dann eindeutig bestimmt. Es ist üblich, diese Zusammenhänge graphisch darzustellen. Dies wird in der Abb. 6 für den Fall einer Pulverpreßlingkathode gezeigt.

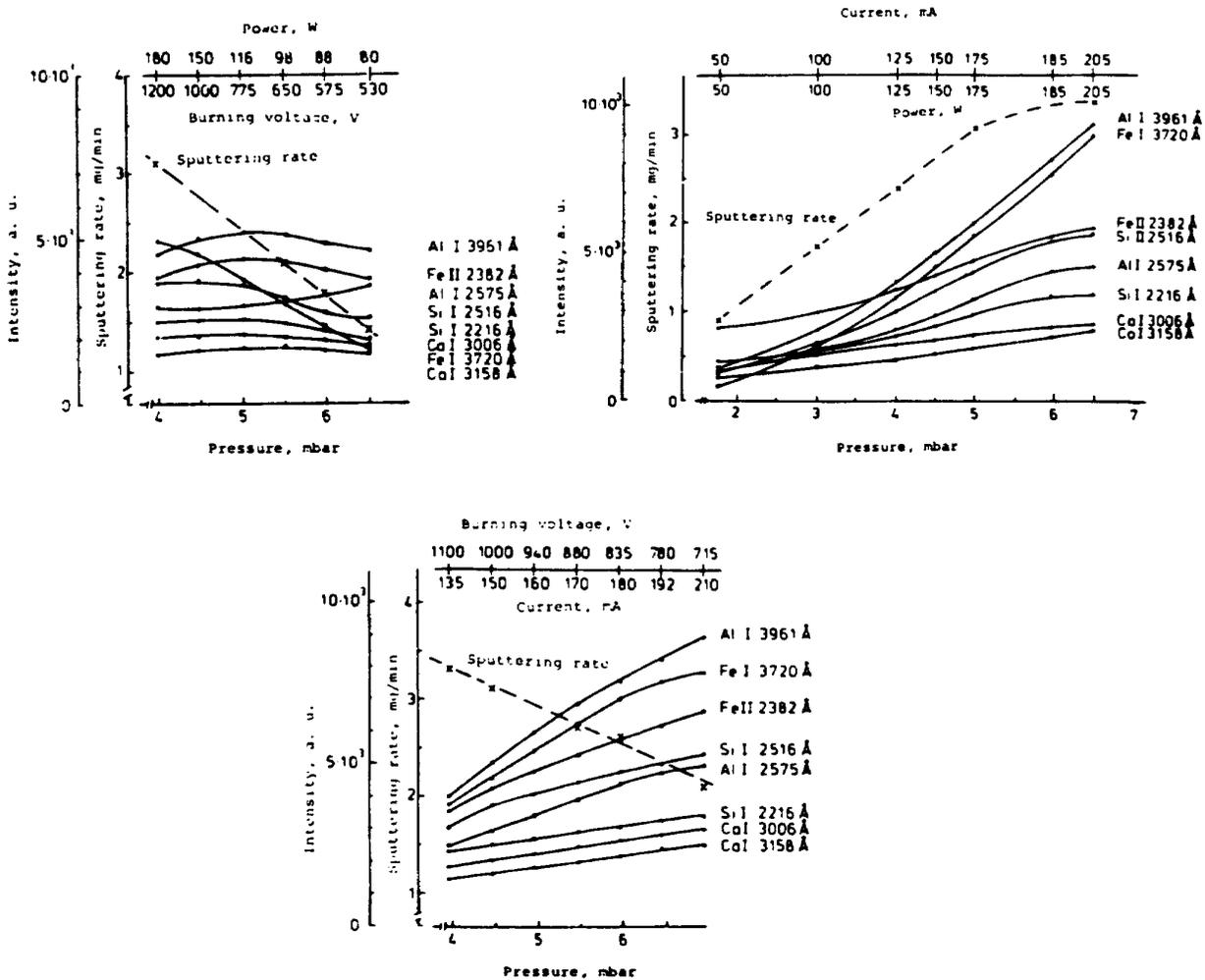


Abb. 6 Abhängigkeit elektrischer Parameter, der Intensität von Analytlinien und der Abbaurrate vom Druck in einer Glimentladung. [7]

a) bei Strom konstant

c) bei Leistung konstant

b) bei Spannung konstant

Die Charakteristik einer Glimmentladung hängt außerdem von der Art und dem Potential des Begrenzerrohres ab, wie aus Abb. 7 ersehen werden kann.

Nach Untersuchungen von Ko gibt es einfache Abhängigkeiten von Abbauraten und Intensitäten von Betriebsparametern (Abb. 8) und vom Material (Abb. 9).

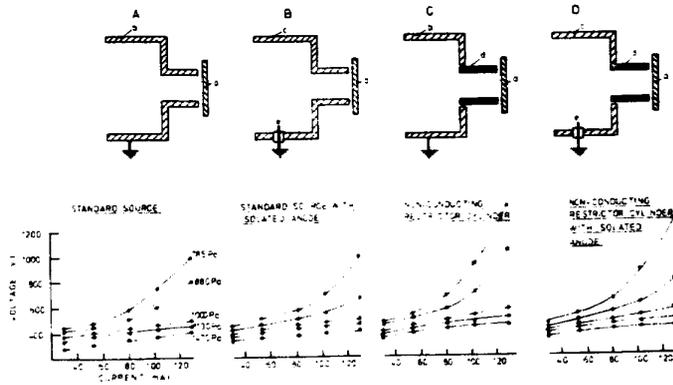


Abb. 7 Begrenzerrohrkonfigurationen mit Strom-Spannungs-Charakteristik nach Ferrreira. [20]
 A: nach Grimm; B: potentialfrei; C: aus nichtleitendem Material; D: aus nicht leitendem Material mit isolierter Anode

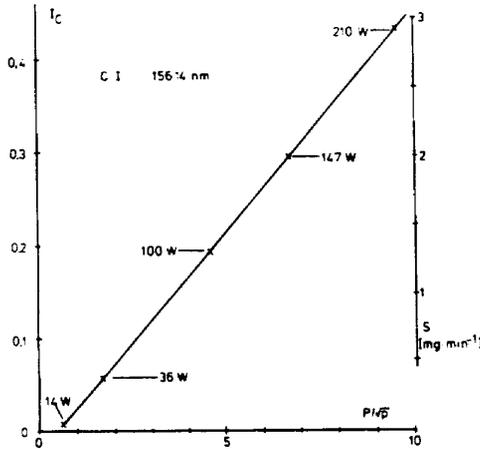


Abb. 8 Abhängigkeit der Intensität und der Abbaurate von der reduzierten Leistung P/Q am Beispiel Kohlenstoff in Stahl [12]

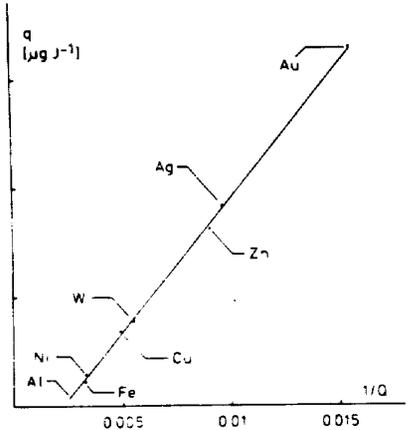


Abb. 9 Abhängigkeit der reduzierten Abbaurate in $\mu\text{g J}^{-1}$ von der Schmelzwärme Q . Modulare Glimmentladungsquelle nach Ko. [13]

Die analytischen Eigenschaften von Glimmentladungen lassen sich besser verstehen, wenn zuvor die allgemein zur Bewertung von spektralanalytischen Verfahren für feste Stoffe maßgebenden Kriterien zusammengefaßt werden:

- Probenumfang: sehr verschiedene Proben können mit demselben Verfahren analysiert werden
- Aufwand für Probenvorbereitung

- Anzahl der bestimmbarer Elemente. Hierdurch ergibt sich der Aufwand zur Bestimmung restlicher Elemente mittels anderer Verfahren
- Analytischer Bereich, d.h. der mit einer oder mehreren Linien in einem Meßdurchgang gleichzeitig erfaßbare Gehaltsbereich. Davon hängt direkt die Eignung für die simultane Multielementbestimmung ab
- Spektraler Umfang; Verteilung der Analysenlinien über das Spektrum. (gegebenenfalls vom Vakuum UV bis zum nahen Ultrarot). Ein und derselbe Spektralapparat oder Strahlungsempfänger kann im allgemeinen nicht den gesamten Bereich erfassen
- Art und Gestalt der Kalibrations- bzw. Auswertefunktionen; Bei linearen Beziehungen vermindert sich der Aufwand für die Kalibrierung und Rekalibrierung
- Stabilität des Probenabbaus; möglichst im Abbaugleichgewicht
- Stabilität der Meßeinrichtung; Drift etc.. Wichtig für Rekalibrierung und bei sequentiellen Meßverfahren
- Präzision (Wiederholpräzision). Dies ist eine wesentliche Grundlage für die Bewertung des Verfahrens und der Analyse
- Richtigkeit; beeinflußt durch systematische Fehler, verursacht z.B. durch Matrixeffekte
- Genauigkeit; beinhaltet Präzision und Richtigkeit
- Nachweisvermögen; sie bestimmt auch die Eignung für die Bestimmung kleinerer Gehalte
- Materialverbrauch; die zur Bestimmung abgebaute Materialmenge. Sie bestimmt die Anforderungen an die Qualität der Proben
- Signalstärke; spektrale Strahldichte von Analysenlinien, aber auch vom Untergrund, sie geht in viele andere Kriterien ein und muß auch im Zusammenhang mit dem Materialabbau gesehen werden.

Nun zu einigen Eigenschaften der Glimmentladungsquellen:

günstige:

- Zerstäubung des Probenmaterials von der Kathode, keine thermische Verdampfung,
- kein Abbau von der Anode, somit von daher keine Kontamination möglich
- für die Analyse günstiges Abbaugleichgewicht in brauchbarer Zeit erreichbar
- Lagenweiser Abbau nahezu parallel zu der ursprünglichen Oberfläche, daher für Oberflächen- und Tiefenprofilanalysen geeignet
- Anregung in einer Niederdruckentladung: geringe Selbstabsorption der Strahlung, keine Selbstumkehr von Analysenlinien
- Linien aller Elemente gleichzeitig anregbar, auch mit den Hauptnachweislinien, mit Ausnahme von Helium und Fluor
- schmale Linien für günstiges Verhältnis von Linien- zu Untergrundintensität (bei entsprechenden Spektralapparaten)
- meist lineare Auswertefunktionen über großen analytischen Bereich ohne Linienwechsel
- nicht feststellbare oder geringe Matrixeffekte, daher einfache Kalibrierung und Auswertung
- vorzügliche Eignung für simultane und rasche sequentielle Multielementbestimmungen

ungünstige:

- Vakuumsystem notwendig, oft sogar zwei getrennte erforderlich
- verhältnismäßig geringer Materialabbau, daher hohe Anforderungen an die Homogenität, Feinkörnigkeit und Oberflächenbeschaffenheit der Proben, besonders bei kurzen Meßzeiten

- hohe Anforderungen an Probenvorbereitung
- Betrieb der Anregungsquelle erfordert besondere Erfahrung und Sorgfalt (z.B. bei der Reinigung).
- Geringere spektrale Strahldichte von Analysenlinien und Untergrund im Verhältnis zu Bogen- und Funkenentladungen, daher höhere Anforderungen an Spektralapparate und Strahlungsempfänger
- Umfassende Multielementanalyse wegen des großen Wellenlängenumfanges der Nachweislinien (vom kurzwelligen Vakuum-UV bis zum nahen Ultrarot) kaum mit einem einzigen Spektralapparat und Strahlungsempfänger möglich. Dies gilt allerdings und in noch stärkerem Maß auch für konkurrierende Verfahren, z.B. Funkenverfahren oder RFA.

3 Metallanalyse

Die Metallanalyse ist das am besten erprobte Anwendungsgebiet, sowohl für Durschnittsanalysen als auch für Oberflächen- und Tiefenprofilanalysen (in Abschnitt 5 behandelt). Alle Metalle und ihre Legierungen, mit Ausnahme von Quecksilber und Gallium können analysiert werden. In diesem Abschnitt soll einiges über Analysenverfahren und ihre Ergebnisse mit den zwei handelsüblichen Glimmentladungsquellen: den Quellen nach Grimm und nach Ferreira et al. an Beispielen berichtet werden. Als Kriterien für die Güte eines Analysenverfahrens dienen Nachweisgrenzen, Wiederholpräzision, die in diesem Bericht stets durch eine Standardabweichung bewertet wird, Qualität der Kalibrierung und analytischer Bereich.

Die erreichbaren Nachweisgrenzen sind ähnlich den mit Funkenentladungen erhältlichen. Einige Werte sind nachstehend zusammengestellt:

Tabelle 3

Einige Nachweisgrenzen in Massenanteilen w_l bei der Analyse von Metallen mit einer Glimmentladungsquelle nach Grimm

Element	Linie λ/nm	Matrix	hochauflösender	mittlerer	[14]
			Gittermonochromator	Prismenspektrograph	
			$w_l /$ $\mu\text{g/g}$	$w_l /$ $\mu\text{g/g}$	
Ag	I 338,2	Kupfer	1,1		
Fe	I 302,0	"	4		
Ni	I 361,9	"	0,6		
Pb	I 405,7	"	1,2		
Cu	I 324,7	Aluminium		0,4	
Fe	I 302,0	"		30	
Mg	I 285,2	"		1,2	
Mn	II 257,6	"		1,1	
Si	I 288,1	"		4	
Ti	II 334,9	"		15	

Mit Spektrographen, also mit photographischer Strahlungsmessung, können meist niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden als mit photoelektrischer Strahlungsmessung (siehe Abschnitt 7).

Im letzteren Fall ist es bei Simultananalysen auch oft schwierig, den Untergrund zuverlässig zu bestimmen. Dies geschieht am besten durch Regression als "Restgehalt" über die Auswertefunktion. Müssen Analysenlinien verwendet werden, die durch Linien anderer Elemente gestört werden, so kann die von dem Massenanteil des Störelementes abhängige Störintensität als zusätzlicher Analytgehalt betrachtet und berücksichtigt werden. In der Abb. 10 wird ein derartiger Fall gezeigt:

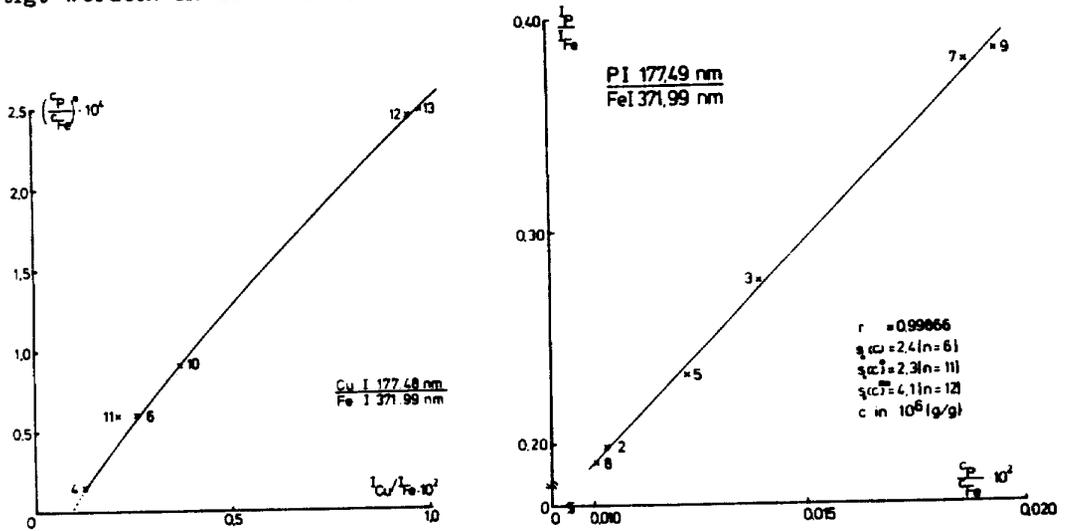


Abb. 10 Bestimmung von Phosphor in niedrig legierten Stählen mit einer Glimmentladungsquelle nach Ferreira et al. [15]
 a) Kupferkorrektur für die Linie P 177,49 b) korrigierte Kalibrationsgerade

Als typische Beispiele für die Präzision werden die Analyse von niedriglegierten Stählen in Tabelle 4, die Analyse von hochlegierten Stählen in Tabelle 5, von Gußeisen in Tabelle 6 und die Analyse von Al-Mg-Zn-Legierungen in Tabelle 7 [16] gezeigt.

Tabelle 4

Analyse niedrig legierter Stähle mit einer Glimmentladungsquelle mit potentialfreiem Begrenzerrohr. Relative Standardabweichung s_r aus 10 Messungen. Der Einfluß des Bezugssignals (Intensitäten I_x relativ zu einer Fe-Intensität I_x/I_{Fe} bzw. Absolutintensitäten I_x) auf s_r wird ebenfalls dargestellt. Vorglimmzeit 6 s, Meßzeit 2 s.

Element	Linie λ/nm	Massenanteil w/%	$s_r (I_x / I_{Fe})$	$s_r (I_x / I_{Fe}) - s_r (I_x)$
Fe	I 371,99	96,97	0,012	
C	I 156,14	0,18	0,022	+
Si	I 288,15	0,26	0,011	-
Mn	I 403,45	1,38	0,009	-

Fortsetzung Tabelle 4

Element	Linie λ/nm	Massen- anteil w/%	$s_r(I_x/I_{Fe})$	$s_r(I_x/I_{Fe}) - s_r(I_x)$
P	I 177,49	0,022	0,012	+
S	I 180,73	0,026	0,019	-
Cr	II 267,72	1,17	0,008	-
Ni	II 225,39	0,11	0,012	-
Mo	I 317,04	2,12	0,021	+
V	I 411,18	0,03	0,023	-
Cu	I 327,39	0,020	0,012	-
Al	I 396,15	0,030	0,015	-
B	I 208,96	0,000027	0,039	+

In diesem Verfahren wird die in vielen Spektrometern nicht zugängliche kurzwellige C-Linie 156,14 nm benutzt. Optik (Fenster, Linsen) müssen aus CaF_2 oder LiF bestehen, da Kieselglas nicht mehr durchlässig ist. In der letzten Spalte kommt zum Ausdruck, daß für einige Linien und damit auch sehr wahrscheinlich für die zugehörigen Elemente das Matrixelement Eisen kein optimaler Bezug ist, z.B. für C und P. Ein besseres Bezugssignal wäre wünschenswert. Vorläufig kann auf Fe als Bezug nicht verzichtet werden. Absolutmessungen bergen zu hohe Risiken in sich, da Matrixeinflüsse nicht erkannt werden können.

Tabelle 5

Die Analyse von hochlegierten Stählen mittels einer Glimmlampe nach Grimm

Element	Linie λ/nm	Massen- anteil w/%	Standard- abweichung s	rel. Standard- abweichung s_r
Ni	346,1	20 - 40	0,28	0,7
Cr	425,4	0,01 - 20	0,086	0,5
Fe	259,9	5 - 50	0,39	0,8
Co	350,2	0,01 - 20	0,48	1,0
Mo	386,4	4 - 10	0,07	0,7
W	430,2	0,01 - 5	0,02	0,4
Ti	453,3	0,01 - 1	0,01	1,0
Mn	403,3	0,1 - 1	0,007	0,7
Si	288,1	0,2 - 0,6	0,004	0,7
Be	234,8	0,2 - 0,8	0,003	0,5
C	165,1	0,02	0,0003	1,3
S	180,7	0,007	0,00004	0,6

In diesem Beispiel wird dargestellt, daß mit Glimmentladungen im Gegensatz zu Funkenentladungen und im Wettbewerb mit RFA Verfahren mit Erfolg hochlegierte Stähle routinemäßig analysiert werden können.

Tabelle 6 [16]

Zur Simultan-Analyse von Gußeisen mit einer modifizierten Glimmladungsquelle. Es bedeutet \bar{w} den arithmetischen Mittelwert des Massenanteils in %, s_R die auf diesen bezogene, aus der Reststreuung der Kalibrationsgeraden erhaltene relative Standardabweichung, s_D die aus Doppelmessungen der Kalibrationsproben erhaltene Standardabweichung.

Betriebsbedingungen:

Leistung: 210 W, stabilisiert; Spannung: ~1445 V; Strom: ~145 mA

Gas: Argon; Druck: ~490 Pa; Vorglimmzeit: 30 s; Meßzeit: 5s

Kalibrationsfunktion: $I/I_R = A + B + w w_R$

Element	Linie λ/nm	Gehaltsbereich $w/\%$		$\bar{w}/\%$	s_R	s_D	s_D/\bar{w}
C	I 156,14	2,0	- 3,9	3,34	0,0265	0,065	0,019
Si	I 288,15	0,55	- 3,4	1,58	0,0277	0,015	0,0096
Mn	I 403,45	0,18	- 2,4	0,917	0,0255	0,015	0,016
P	I 177,49	0,010	- 0,57	0,120	0,0787	0,0011	0,0089
S	I 180,73	0,003	- 0,23	0,051	0,0494	0,0023	0,040
Geometrische Mittelwerte:				0,506	0,036	0,0082	0,016

Eine zuverlässige spektrochemische C-Bestimmung in Gußeisen ist nach wie vor schwierig, vor allem bei grau erstarrtem Gußeisen. Bei weiß erstarrtem dagegen reicht die erhältliche Genauigkeit meist aus.

Tabelle 7 [16]

Wiederholpräzision, ausgedrückt in relativen Standardabweichungen s_r , bei der Analyse von Al-Legierungen mit einer Glimmladungsquelle mit potentialfreiem Begrenzerrohr.

Anzahl der Messungen: je 10

Betriebsbedingungen: Gasdruck $p = 300$ Pa; Brennspannung $U_B = 1200$ V; Strom $I \sim 110$ mA; Stabilisierung: U_B ; Vorglimmzeit 15 s; Meßzeit 5 s.

Element	Linie λ/nm	Massenanteil $w/\%$	Probe 1		Massenanteil $w/\%$	Probe 2		
			$s_r(I_x)$	$s_r(I_x/I_R)$		$s_r(I_x)$	$s_r(I_x/I_R)$	
Al	II 237,84	88,67	0,007	-	91,00	-	-	
Si	I 288,15	0,2	0,006	0,009	1,1	0,008	0,005	
Fe	I 371,99	0,2	0,003	0,011	0,6	0,010	0,008	
Cu	I 327,39	0,5	0,006	0,008	4,8	0,011	0,011	
Mn	I 403,45	0,4	0,004	0,006	1,1	0,006	0,004	
Mg	I 383,83	3,0	0,009	0,006	0,15	0,007	0,008	
Zn	I 330,26	6,6	0,007	0,003	0,20	0,004	0,004	
Ti	II 337,28	0,1	0,011	0,008	?	0,007	0,009	
Cr	I 425,44	0,25	0,004	0,007	?	0,007	0,007	
Ni	I 341,48	?	0,008	0,012	0,25	0,010	0,010	
Pb	I 405,78	?	0,007	0,009	0,06	0,010	0,008	
Geometr. Mittelwerte:			0,89	0,007	0,007	0,25	0,008	0,007

Nicht nur Stähle sondern auch Aluminiumlegierungen können mit hoher Genauigkeit sowohl mit Bezugssignal als auch ohne Bezugssignal analysiert werden. Auch hier soll aber stets mit Intensitätsverhältnissen und relativen Massenanteilen gearbeitet werden. Einige Ergebnisse werden nachstehend gezeigt. In den Abb. 11 und 12 sind Auswertekurven für die Bestimmung von Silizium in Aluminium dargestellt, mit Mittelspannungsfunken- bzw. Glimmentladungsanregung.

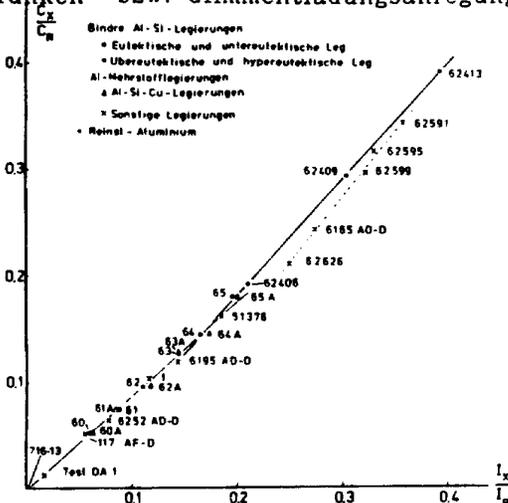


Abb. 11 Bestimmung von Silizium in Aluminiumlegierungen mit einem Mittelspannungsfunken-erzeuger in Argon-Atmosphäre [17]

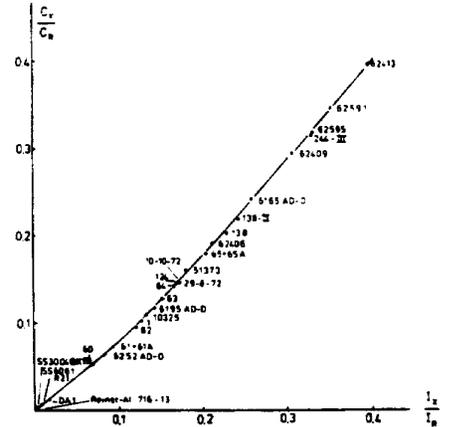


Abb. 12 Bestimmung von Silizium in Aluminium-Legierungen mit einer Glimmentladungsquelle nach GRIMM [17]

Der Gehaltsbereich ist sehr groß und erstreckt sich von den untereutektischen bis zu übereutektischen Legierungen. Bei den Funkenentladungen spaltet im Gebiet des Eutektikums die Auswertekurve auf. Ähnliches tritt auch bei der RFA auf.

Mit Glimmentladungen ist zwar die Auswertekurve leicht gekrümmt, jedoch für eine große Anzahl von Legierungen eindeutig und brauchbar. Dies trifft auch bei der Bestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen zu:

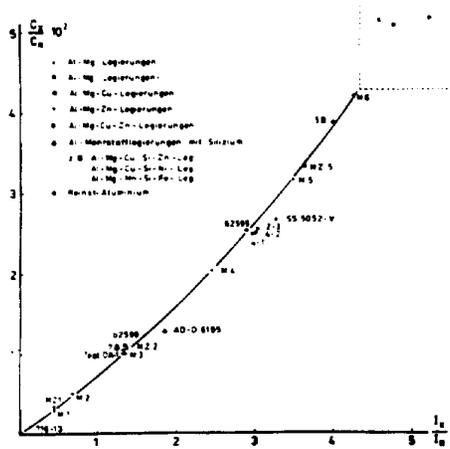
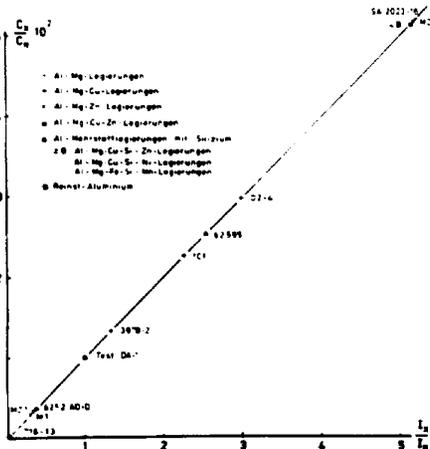


Abb. 13 Auswertekurve für die Bestimmung von Magnesium in Aluminium-Legierungen [16]
a) mit Mittelspannungsfunken b) mit Glimmentladungen

Als letztes Beispiel aus dem Gebiet der Aluminiumanalyse sei die Bestimmung von Mangan bis zu hohen Massenanteilen in Abb. 14 aufgeführt.

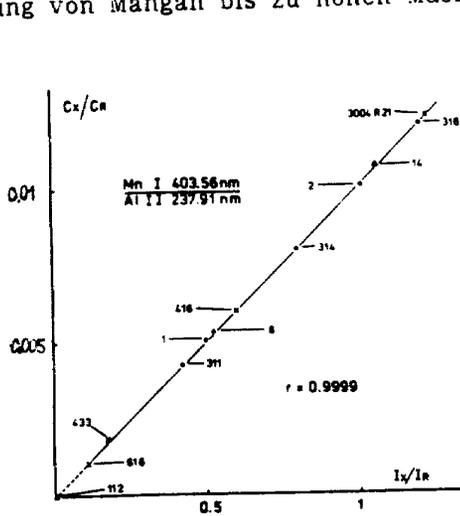


Abb. 14 Glimmentladungsquelle mit potentialfreien Begrenzerrohr nach Ferreira et al. [16] Auswertekurve für die Bestimmung von Mangan in Aluminium

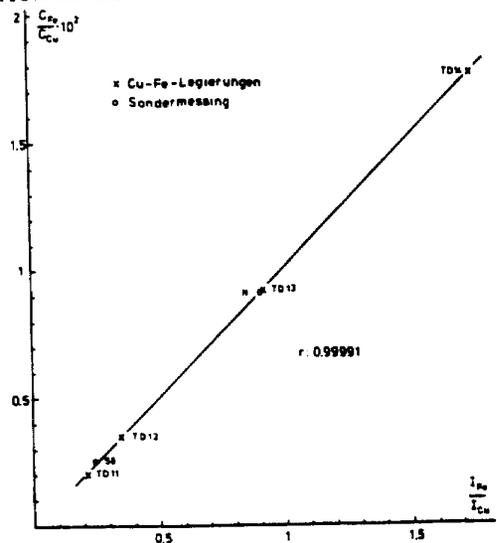


Abb. 15 Glimmentladungsquelle nach Grimm. Auswertekurve für die Bestimmung von Eisen in Sondermessung [18]

Glimmentladungen eignen sich, auch hier wieder im Gegensatz zu Funkenentladungen, besonders gut für die Analyse von Kupfer und Kupferlegierungen. Abb. 15 zeigt ein Beispiel für Proben sehr verschiedener Gesamtzusammensetzung.

Ein Auszug über Anwendungsberichte und zugehörige Untersuchungen wird anschließend gegeben:

Grimm bestimmte Si und Mg in einer Nickellegierung und in binären Ni-Fe-Legierungen. Später bestimmte er die Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in Ni-Legierungen bis herunter zu Gehalten von einigen $\mu\text{g/g}$, außerdem C, S, P, Si und Cr in Kobaltlegierungen und C, P, S in Magnetlegierungen. Dogan et al. [14] bestimmten die Nachweisgrenzen von typischen Elementspuren in Aluminiumlegierungen auch bei Ne und Kr als Arbeitgas. Sie fanden, daß die für Funkenentladungen typischen Matrixeffekte nicht auftraten, auch nicht bei der Bestimmung von Mn und Si in verschiedenen Stahl- und Eisenproben. Jäger [23], [24] entwickelte ein Präzisionsverfahren zur Analyse von Gold mit Silber und Kupfer als Verunreinigungen. Die Einflüsse von metallurgischer Vorbehandlung der Probe konnten ausgeschaltet werden, wenn die unterschiedliche Zerstäubungsrate berücksichtigt wurde. (Dies ist gleichbedeutend mit Verhältnismessungen!) Auch Lüscho [11] untersuchte eingehend erneut Edelmetalle. Boumans [25] berichtete über die direkte Analyse von dielektrischen Schichten, die Verwendung der Quelle als

Primärstrahlungsquelle für die Atomfluoreszenz (AFS) und für Lösungen. Greene et al. [26] analysierten dünne Halbleiterschichten auf Sb. Radmacher und De Swardt [27], Butterworth [28], [29], Mitchell [30], Vandorpe und Durr [31] untersuchten eine Vielzahl von Stählen, Naganuma et al. [32] untersuchten metallurgische Einflüsse bei der Bestimmung von Cu in Aluminium-Legierungen. Dogan [33] bestimmte die Hauptbestandteile von Cu-Al-Binärlegierungen. Koch et al. [34] verglichen Funken-, ICP- und Glimmlampenverfahren bei der Analyse von Stählen: das letztere Verfahren ist in diesem Aufgabenbereich überlegen, andere Verfahren reichen aus. Wagatsuma und Hirokawa untersuchten Zerstäubungsparameter [35], Modulationstechniken zur Verbesserung des Nachweisvermögens [36] und Eisen-Legierungen [37]. Kruger et al. untersuchten eingehend Kupfer und Kupferlegierungen [38], [39].

3 Nichtmetalle (Elektrisch nichtleitende oxidische Werkstoffe)

Elektrisch nichtleitende kompakte Materialien können nicht direkt mit den hier behandelten Glimmentladungsquellen analysiert werden, da die Probe als Kathode wirken muß, wohl dagegen elektrisch schwach leitende Werkstoffe wie manche Halbleitermaterialien.

Zusätzliche Ladungsquellen (z.B. Glühelatronen oder Hochfrequenzentladungen) in der Nähe einer nicht leitenden Probe könnten diese Beschränkungen vielleicht überwinden helfen. Pulverförmige Substanzen der oben genannten Art können mit einem elektrisch leitendem Pulver zu Tabletten verpreßt und dann wie kompakte Metallproben analysiert werden [40], [7]. Kupferpulver und Silberpulver haben sich als gut geeignet erwiesen. Sie sind in reinen und duktilen, also leicht verpreßbaren Qualitäten erhältlich, wobei Silberpulver nur dann verwendet werden sollte, wenn Kupfer als Analyt in Frage kommt oder typische Kupferblindwerte, z.B. Eisen oder Blei dies erfordern. Kohle- und Graphitpulver kommen wegen ihrer schlechten Zerstäubungseigenschaften nicht in Frage. Eine bewährte Elektrodenform zeigt Abb. 16. Hierbei wird mittels eines geeigneten Preßgesenkes eine Mischung aus Probe und Kupferpulver, meist im Massenverhältnis von 1 : 4 bei Drucken von etwa 10 t cm^{-2} in Kupferpulver eingepreßt. Die Probe sollte aus noch näher zu erläuternden Gründen möglichst feinkörnig sein (Korndurchmesser kleiner als $50 \mu\text{m}$, wenn möglich kleiner als $30 \mu\text{m}$). An die Probenvorbereitung werden die üblichen für die Zerkleinerung von größeren Stücken notwendigen Anforderungen gestellt. Ein Aufschluß ist in der Regel nicht notwendig.

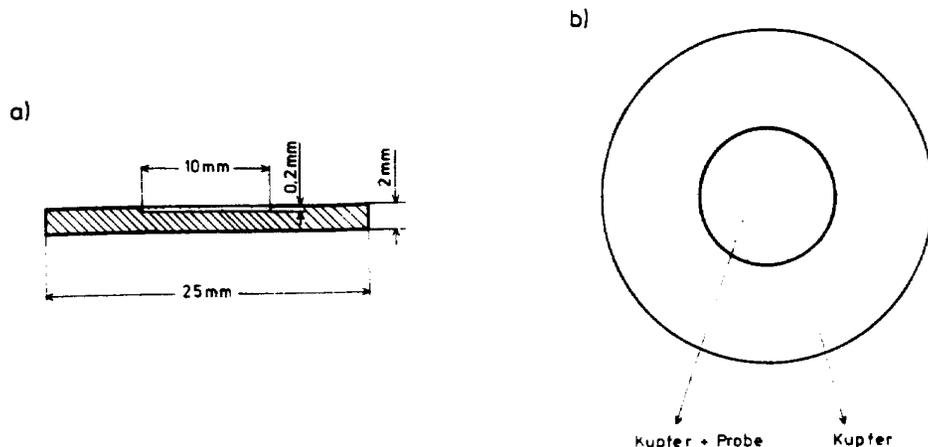


Abb. 16 Pulverpreßling für die Analyse von oxidischen elektrisch nichtleitenden Werkstoffen. [7]

Die Verdünnung mit dem Metallpulver schafft eine neue, von der eigentlichen Analysenprobe weitgehend unbeeinflusste Instrumentprobe. Dadurch wird die Kalibrierung erleichtert, so daß oft synthetische Proben aus Pulvermischungen ausreichen und sich leicht Universalverfahren für eine große Probenvielfalt (z.B. bei mineralogischen oder geologischen Proben) aufbauen lassen. Pulver aus organischem Material können nicht direkt verarbeitet werden, wohl aber nach Veraschung. Organisches Material wird nämlich durch die Glimmentladung pyrolysiert ("kalt verascht").

Bei der körnigen Struktur der Proben, die sehr viel gröber ist als bei metallischen Proben, können infolge des geringen Materialabbaus bei kleinen Massenanteilen, wenn diese nicht homogen über die Körner verteilt sind, größere statistische Schwankungen auftreten.

Zur Erläuterung diene die folgende Tabelle:

Tabelle 8 [7]

Beispiel für den Materialabbau eines Silikats mit Zusatz von getrenntkörnigem Cr_2O_3 als Kupferpulverpreßling in einer Glimmentladung. Massenverhältnis Kupferpulver zu Probe 4:1. Korndurchmesser $\sim 30 \mu\text{m}$.

	Cu	Bestandteil SiO_2	Cr_2O_3
Dichte ρ_1	8,9	2,63	5,2
Massenanteil w_1	0,8	0,198	0,002
Kornzahl in der Oberfläche n_{1F}	57 914	48 505	248
Kornabbaurate dn_1/dt (s^{-1})	212	177	0,9
Kornzahl für die Analyse $n_{1, \text{eff}}$			
Meßzeit 10 s	58 972	49 391	253
Meßzeit 300 s	118 685	99 402	510

Der Abbau in der Tiefe ist so gering, daß innerhalb praktischer Meß-

zeiten (beispielsweise 10 s für photoelektrische und 300 s für photographische Messungen) nicht wesentlich mehr Körner erfaßt werden als in der anfänglichen Oberfläche liegen. Dies hat Auswirkungen, wenn etwa bei Gesteinen bestimmte Elemente nur in wenigen Mineralfragmenten, vielleicht sogar nur in einem einzigen, vorkommen. In der nachfolgenden Tabelle ist dieser hypothetische Fall und der sich daraus ergebende Fehler den Meßergebnissen an einer realen Probe gegenübergestellt, bei der offenkundig die Analyten homogen verteilt waren, so daß die Standardabweichungen selbst bei kleinen Gehalten noch verhältnismäßig klein sind:

Tabelle 9 [7]

Präzision bei der Analyse von Gesteinsproben. Relative Standardabweichung des Intensitätsverhältnisses von Analyselinie und Cu-Linie $s_r(I_x/I_{Cu})$, erhalten aus Doppelmessungen von 11 Preßlingen.

Betriebsbedingungen:

Konstante Leistung 150 W, Brennspannung ~ 1000 V, Druck 350 Pa, photoelektrische Messung, Meßzeit 10 s. In der vorletzten Spalte: Hypothetische Anzahl der Körner n_x (mit einem Durchmesser von 30 μm) für den Fall, daß das entsprechende Element als eigene Kornfraktion (z.B. separates Mineral) vorliegt. Letzte Spalte: daraus berechnete relative Standardabweichung $s_r(n_x)$

Element	Linie λ/nm	Probe	Massen- anteil/%	$s_r(I_x/I_{Cu})$	Kornzahl n_x	$s_r(n_x)$
Si	I 221,7	NIM-N	24,5	0,020	25 995	0,006
Si	I 251,6	NIM-N	24,5	0,007	25 995	0,006
Al	I 257,5	NIM-N	8,8	0,010	5 570	0,013
Ca	I 300,7	NIM-N	8,3	0,012	4 600	0,015
Fe	II 228,2	NIM-N	6,3	0,007	2 247	0,021
Mg	II 279,1	NIM-N	4,5	0,008	2 768	0,019
Na	I 330,2	NIM-N	1,8	0,076	1 384	0,027
Zr	II 343,8	MIM-L	0,28	0,016	378	0,051
Cr	I 359,3	NIM-D	0,29	0,015	106	0,097
Ni	I 361,9	NIM-D	0,21	0,014	53	0,140
Mn	I 403,5	NIM-N	0,13	0,024	41	0,160
Ti	I 336,1	NIM-N	0,11	0,064	57	0,130
P	I 177,5	NIM-L	0,03	0,045	38	0,160
Sr	II 407,8	NIM-L	0,028	0,019	9	0,33

Die Analyse von Pulverpreßlingen ist eigentlich eine Oberflächenanalyse und in dieser Hinsicht der RFA ähnlich. Soll die Anzahl der für die Analyse herangezogenen Körner wesentlich erhöht werden, dann muß entweder die wirksame Oberfläche vergrößert werden, wobei auch durch entsprechende optische Maßnahmen die Strahlung von der neuen größeren Oberfläche für die Messung erfaßt werden muß, oder die Probe durch Aufschluß homogenisiert werden. Ergebnisse derartiger Versuche sind nachstehend dargestellt:

Tabelle 10 [7]

Analyse von Eisenerzen. Wiederholpräzision des Intensitätsverhältnisses I_x/I_{Cu} bzw. I_x/I_{Fe} als relative Standardabweichung s_r , bestimmt aus je 11 Preßlingen für zwei verschiedene Abglimmfleckdurchmesser: 8 mm (a) und 12 mm (b) und nach Probenaufschluß mit $Na_2B_4O_7$ (c)

Ele- ment	Linie λ/nm	Erz 1			Erz 2				
		Massen- anteil w/%	a s_r (I_x/I_{Cu})	a s_r (I_x/I_{Fe})	b s_r (I_x/I_{Cu})	Massen- anteil w/%	a s_r (I_x/I_{Cu})	b s_r (I_x/I_{Fe})	c s_r (I_x/I_{Cu})
Fe	238,2	62,2	0,009		0,016	53,2	0,013		0,015
SiO ₂	251,6	5,8	0,006	0,010	0,009	10,1	0,014	0,007	0,016
Al ₂ O ₃	396,1	1,47	0,027	0,006	0,009	5,82	0,029	0,039	0,015
CaO	315,8	2,0	0,013	0,006	0,015	3,09	0,015	0,020	0,037
MnO	403,4	0,07	0,026	0,024	0,011	0,46	0,020	0,028	0,028
MgO	279,1	1,06	0,019	0,028	0,016	0,98	0,021	0,016	0,020
SO ₃	180,7	0,10	0,034	0,040	0,037	1,01	0,039	0,037	0,013

Die Ergebnisse dieser Tabelle geben nützliche Hinweise, sind aber nicht völlig schlüssig, so daß weitere Untersuchungen wünschenswert sind. Obwohl nach herkömmlicher Erfahrung ein interner Standard in der eigentlichen Analysenprobe sein sollte, eignen sich Linien des Kupferpulvers überraschend gut. Voraussetzung ist allerdings, daß das Massenverhältnis von Kupferpulver zu Probe genau bekannt sein muß. Die Präzision ist geringer als die von RFA Verfahren, dafür bereitet es kaum Mühe, richtige Resultate zu erzielen, Reststreuungen über der Ausgleichsgeraden der Kalibrierung unterscheiden sich kaum von der Wiederholstandardabweichung. Die Auswertung ist einfach, Korrekturen sind nicht notwendig. Beispiele für analytische Anwendungen geben die folgenden Auswerte- bzw. Kalibrationskurven für Gesteine und Gläser, Eisenerze und Schlacken:

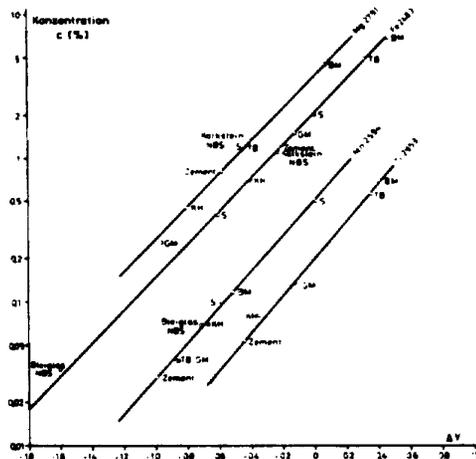


Abb. 17 Analyse von Gesteinen und Gläsern. Auswertekurven für die Bestimmung von Magnesium, Mangan, Eisen und Titan. Kalibrierung auch mittels synthetischer Proben (S). [40]

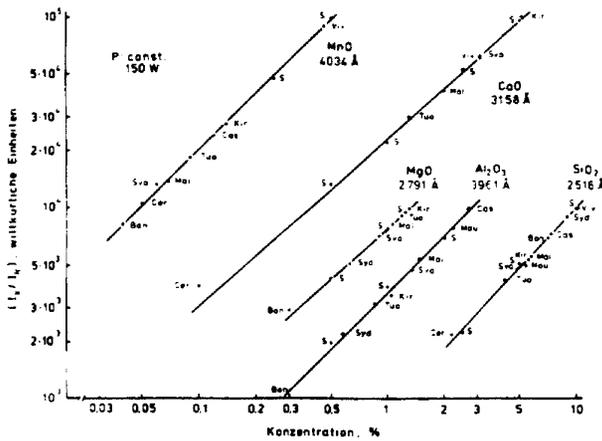


Abb. 18 Analyse von Eisenerzen. Kalibrationskurven für die Bestimmung von Mangan, Calcium, Magnesium, Aluminium und Silicium. Synthetische Proben (S) [7]

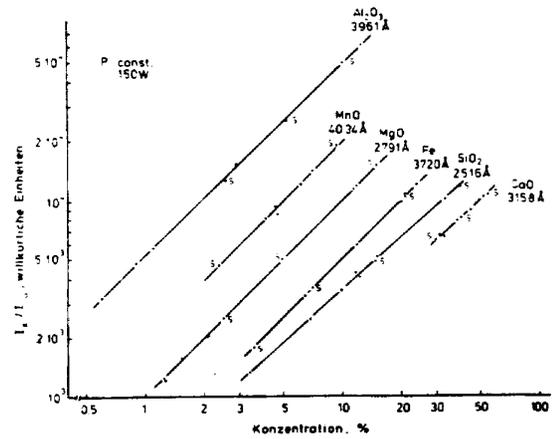


Abb. 19 Analyse von Schlacken. Kalibrationskurven für die Bestimmung von Aluminium, Mangan, Magnesium, Eisen, Calcium und Silicium. Synthetische Proben (S) [7]

Über folgende weitere Untersuchungen ist zu berichten:

Informationen aus den ausführlichen Arbeiten von El Alfy et al. [40], [7] über die Kupferpulver-Preßling-Methode sind bereits oben verarbeitet worden. Czakow [42] analysierte Ackerbodenproben. Bubert et al. [43], [45] bestimmten Alkalielmente in Kalkstein. Ropert [44] analysierte Graphitpulverpreßlinge aus Gesteinsproben auf zahlreiche Elemente. Brenner et al. [46] untersuchten geologische Materialien. Grundlegende Forschungen über atomare Transportvorgänge in der Nähe der Kathode, Phasenänderungen im Gefüge und an Korngrenzen der Oberfläche und ihr Einfluß auf die Einstellung eines Abbaugleichgewichts bei Kupferpreßlingen wurden von Mai und Scholze [47], [48] durchgeführt.

5 Oberflächen und Tiefenprofilanalyse

Der gleichmäßige Schicht-bei-Schicht-Abbau auf der Oberfläche von Proben wird für Oberflächen- und Tiefenprofilanalysen ausgenutzt. Schon früh wurde von verschiedenen Seiten auf diese Möglichkeiten aufmerksam gemacht. Über erste Untersuchungen- interessanterweise die einzigen mit photographischer Meßtechnik- berichteten 1974 Schneider und Schumann [49]. Der weitere Ausbau der Technik und die Erprobung des Verfahrens ist in den Jahren danach zu einem großen Teil Berneron zu verdanken [50], [51], [52].

Von den Größen, die für die Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse wichtig sind, muß an erster Stelle die Abtragungsrate genannt werden. Sie hängt von den Entladungsparametern ab, siehe Abb. 6, und beträgt nach Tabelle 2 zwischen 25 und 200 nm.¹⁵ Unter der Annahme ebener Abtragung mit vernachlässigbarer Rauigkeit hängt die Tiefenauflösung davon ab, welche Meßzeit für ein Signal mit vorgegebener Präzision benötigt wird. Sie kann bei der hier üblichen photoelektrischen Meßtechnik nach den Regeln der Zählstatistik aus der Anzahl der Photoelektronen an der Photokathode der Photovervielfacherröhre (PMT) ermittelt werden. Damit ist die Tiefenauflösung auch direkt proportional der Quantenausbeute der PMT und dem effektiven Strahlungsleitwert des Spektralapparates und der spektralen Strahlstärke der Analysenlinie in der Glimmentladung. Diese wiederum ist proportional dem Massenanteil des Analyten in der Probe. Je nach Aufgabenstellung bestimmt das Rauschen des Analytsignals, der Dunkelstromelektronen oder des spektralen Untergrunds die Tiefenauflösung. Man kann es auch anders formulieren: Präzision, Nachweisvermögen und Tiefenauflösung hängen voneinander ab und können jeweils auf Kosten der anderen optimiert werden.

Hierzu relevante Meßergebnisse sind nachfolgend zusammengestellt:

Tabelle 11 [53]

Oberflächenanalyse von Stahl mit einer Glimmentladungsquelle nach Grimm. Elektronenstromanteile (in Elektronen s⁻¹) an der Kathode einer Photovervielfacherröhre am Austrittsspalt eines Spektrometers. Der Gesamtstrom ist die Summe von Photoelektronen N_L des Analyten (hier umgerechnet auf Massenanteile von w = 100 bzw. 1 bzw. 0.1 %), Photoelektronen N_v des spektralen Untergrundes und Dunkelstromelektronen N_D. Die Massenanteile für Untergrundäquivalenz (Kalibrationskonstanten) w_u sowie die mittels Zählstatistik erhältlichen relativen Standardabweichungen s_r für die Bestimmung der auf den Untergrund bezogenen Linienintensität sind ebenfalls aufgeführt.

Element	Linie λ/nm	w/%	w _u /%	N _L /s	N _v /s	N _D /s	s _r (I _L /I _v) (t = 1 s)
Fe	272,36	100	-	141 400	-	1 450	-
Cu	327,39	1	0,02	31 790	590	640	0,084
Mn	257,61	1	0,12	11 270	1 395	705	0,045
Ni	225,39	1	0,15	2 350	360	1 640	0,189
Cr	206,54	1	0,40	4 670	1 910	850	0,042
Si	288,16	1	0,03	6 620	210	800	0,228
C	165,70	0,1	0,07	18 970	1 030	150	0,048
S	180,73	0,1	0,01	45 910	2 180	220	0,030
P	178,28	0,1	0,05	8 630	2 900	90	0,027

Die Tiefenauflösung wird in vielen Fällen nicht durch die soeben behandelten maßgeblichen Rauschquellen begrenzt, sondern durch die Krümmung und Rauigkeit des Kraterbodens, die im Verlauf des Abbaus zunimmt. Dies wird im folgenden gezeigt:

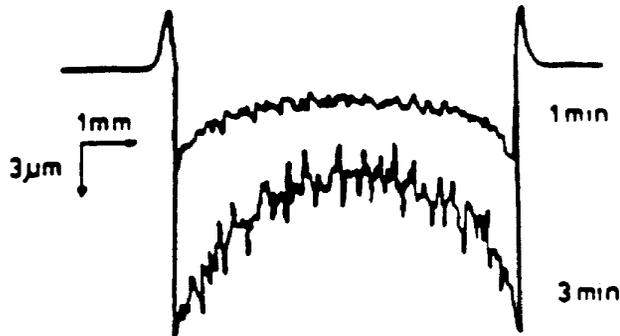


Abb. 20 Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse. Kraterprofile. Krümmung und Rauigkeit des Kraterbodens bei der Tiefenprofilanalyse einer oxidierten Aluminiumoberfläche. Dicke der Oxidschicht etwa 20 nm. [54]

Die Krümmung des Kraterbodens wird, konstruktionsbedingt, durch einen stärkeren Materialabbau am Rand verursacht, dessen Ursache in Abschnitt 2 erörtert wurde. Verschiedene Konstruktionen unterscheiden sich darin :

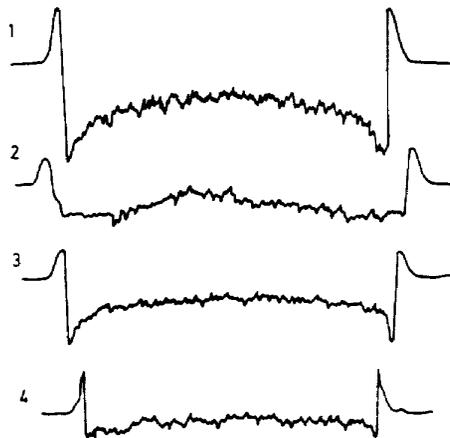


Abb. 21 Kraterprofile bei verschiedenen Glimmladungsquellen [54]

- 1) nach Grimm, 2) nach Grimm, aber mit gefaster Stirnfläche des Begrenzerrohres
- 3) mit potentialfreiem Begrenzerrohr nach Ferreira et al. 4) "Globocst"-Lampe

Infolge des verschiedenen Materialabbaus ist die spektrale Strahldichte von Linien und Untergrund nicht homogen über den Querschnitt des Abglimmfleckes. Auch die Rauigkeit erschwert und begrenzt die Tiefenauflösung. Sie kann ebenfalls durch konstruktive Maßnahmen und Wahl geeigneter Betriebsparameter beeinflusst werden. So ist hoher Druck günstig

für geringe Rauigkeit. Im Vergleich mit anderen Analysenverfahren für Oberflächen hat die optische Emissionsspektralanalyse mit Glimmentladungen eine wesentlich geringere Tiefenauflösung als z.B. Verfahren der Augerspektroskopie mit Ionenätzung oder die Sekundärionen-Massenspektroskopie. Im Vergleich zur Augerspektroskopie ist aber das Nachweisvermögen für kleine Massenanteile um Größenordnungen besser. Der Geräteaufwand ist geringer, der Probendurchsatz viel größer. Ein Hauptanwendungsgebiet ist die schnelle Übersichtsanalyse von Blechen:

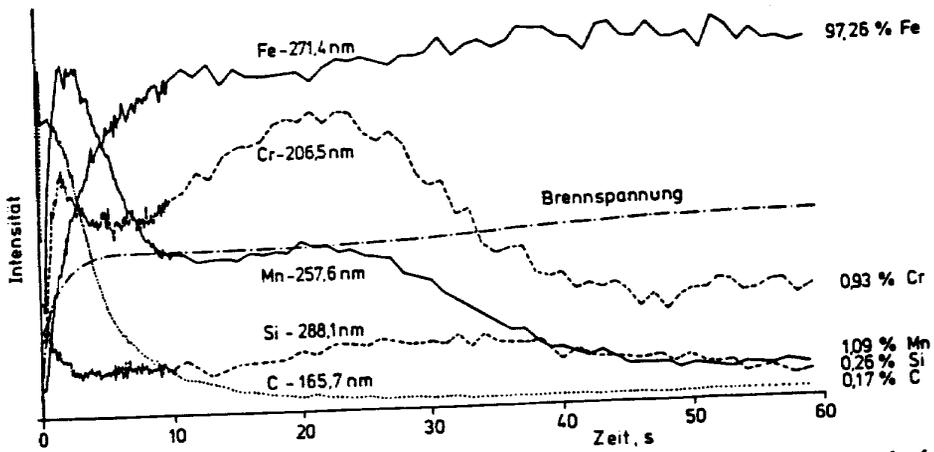


Abb. 22 Tiefenprofilanalyse eines gewalzten Stahlblechs. Betriebsart: Strom konstant. Der Verlauf der Brennspannung ist ebenfalls registriert. [54]

Wie üblich ist für die quantitative Analyse eine Kalibrierung erforderlich. Bei der Kalibrierung von Verfahren zur Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse muß eine zweifache Kalibrierung vorgenommen werden. Gemessen wird die Intensität als Funktion der Zeit. Daraus muß der Gehalt (z.B. Massenanteil) als Funktion der Tiefe gewonnen werden. Diese Kalibrierungen sind besonders schwierig bei den obersten Schichten, bei denen sich die Entladungsbedingungen (siehe Verlauf der Brennspannung in Abb. 22) und damit sowohl die Abtragsrate als auch die Strahlungsausbeute stark ändern. Das Problem und eine manchmal anwendbare Lösung ist in der Abb. 23 dargestellt.

Je nach dem analytischen Problem müssen verschiedene Verfahren der Kalibrierung erwogen werden. z.B.

- Ableitung von Durchschnittsanalyse (nach Erreichen des Abbaugleichgewichts siehe Abb. 22) auch unter Berücksichtigung der Entladungscharakteristik hinsichtlich Abtragsrate und Linienintensität
- mittels anderweitiger Analyse (z.B. AAS oder ICP-OES) von elektrolytischen Abätzfraktionen (siehe Abb. 23)
- Auffangen und Analyse von zerstäubtem Material
- Ionenimplantation der Analytelemente (siehe Abb. 24)
- Aufdampfen von Analytelementen im Hochvakuum
- mittels kontrollierter Diffusion

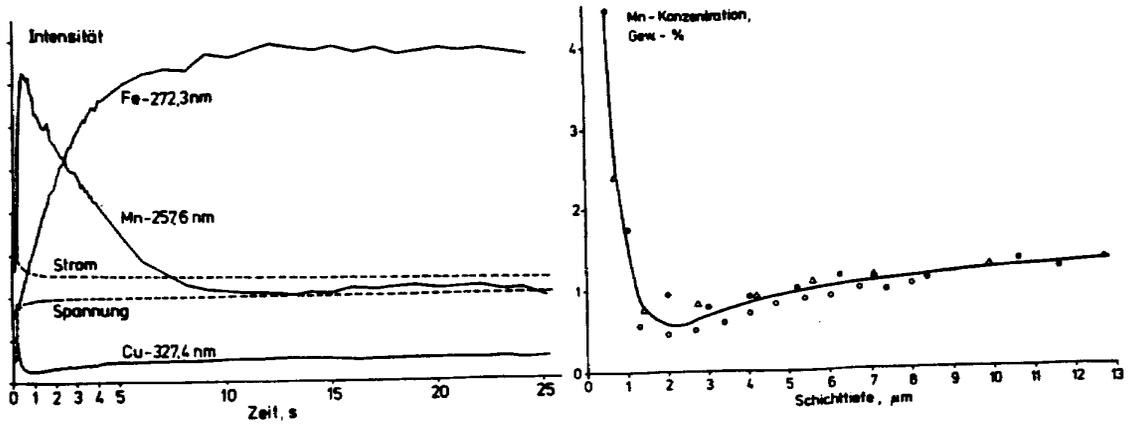


Abb. 23 Zur Kalibrierung bei der Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse. [54]

a) Spektroskopisches Signal: Intensität als Funktion der Zeit

b) Ergebnis von elektrolytischen Abätzversuchen Mangan-Massenanteil als Funktion der Tiefe

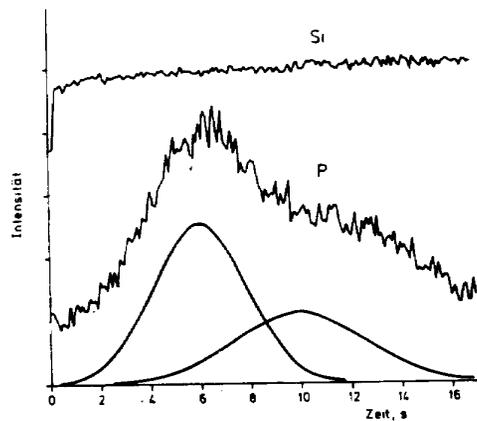


Abb. 24 Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse. Kalibration mittels Ionenimplantation [54]

Die glatten Kurven sind zwei für verschiedene Ionenenergien berechnete Implantationsprofile

Einen sehr nützlichen generellen Ansatz für die Quantifizierung von Oberflächen- und Tiefenprofilanalysen hat Bengtson gemacht [55]. Auch Koch et al. [56] haben über Untersuchungen zur Quantifizierung bei der Analyse von Oxid- und Nitridschichten auf Stahlblechen berichtet. Über weitere analytische Erfahrungen sind in folgenden Berichten Einzelheiten zu finden:

Über die Schnellanalyse von Stahlblechen von Grunenberg et al. [57], über allgemeine betriebliche Erfahrungen in der Stahlindustrie von Koch

et al. [58], über Tiefenprofilanalysen zur Charakterisierung von Oxidschichten auf Hochtemperaturlegierungen von Naoumidis et al. [59], über gesputterte SiN_x -Schichten von Grübmeier et al. [60]. Schließlich haben sich auch Wagatsuma und Hirokawa mit einer Reihe von Problemen der Oberflächenanalytik befaßt: Allgemeine Überlegungen in [35], mit Oberflächen von Silber-Kupfer-Legierungen [62], mit Binär-Legierungen [63], mit Kupfer-Nickel-Legierungen [61] und mit Ionen-Nitrierung auf verschiedenen Oberflächen [64].

6 Neuere Glimmentladungsquellen

Die Entwicklung neuer Anregungsquellen oder die Änderung vorhandener hat meist das Ziel, eine oder mehrere Eigenschaften, z.B. Präzision oder Nachweisvermögen, wesentlich zu verbessern, manchmal sollen aber auch nur vorhandene Schutzrechte umgangen werden. Im Fall der Glimmentladungen waren es neben dem letztgenannten hauptsächlich die Erhöhung der Strahlungsausbeute mit allen sich daraus ergebenden Konsequenzen für Präzision, Nachweisvermögen, Tiefenauflösung etc. und die Verbesserung des Abbaus (z.B. hinsichtlich Krümmung und Rauigkeit des Abglimmkraters).

Die von Ferreira et al. erprobten Modifikationen der ursprünglichen Glimmentladungsquelle nach Grimm haben zu der mit potentialfreiem Begrenzerrohr geführt. Diese wurde wegen ihrer unmittelbaren Verwandtschaft bereits in den vorhergehenden Abschnitten behandelt. Dabei wurde auch auf die gute Eignung für die Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse hingewiesen.

Eine ähnliche Quelle wurde von Czakow [42], [67], [68] entwickelt. Sie besitzt ein dielektrisches Begrenzerrohr und benötigt nur eine Pumpe. Über Analytische Anwendungen für Metalle und Pulverpreßlinge wurde berichtet.

Modulare Glimmentladungsquelle nach Ko [13]

Eine neuere Modifikation wird "modulare" Lampe genannt, weil sie aus Modulen aus Keramik und Metall in einfacher Weise so aufgebaut und jederzeit veränderbar ist, daß sie für die jeweilige analytische Aufgabe optimiert werden kann. Insbesondere lassen sich Potentialverlauf, Gasströmungen und Druckverlauf ändern. Sie kann auch für seitliche Beobachtung eingerichtet werden:

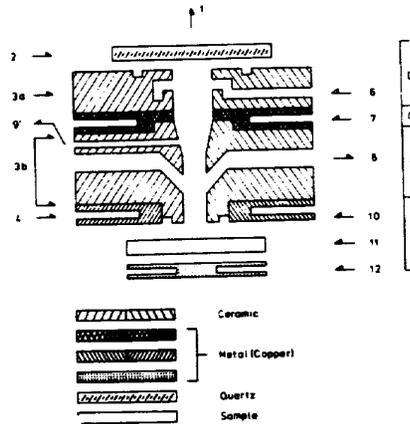


Abb. 25 Modulare Glimmentladungsquelle nach Ko [63]

Bei Querbeobachtung des Plasmas ("Side-On") können unter Umständen wegen der Wahl der Beobachtungshöhe günstigere Intensitätsverhältnisse von Analyselinie und Untergrund und damit niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden (Abb. 26). Weitere Beispiele analytischer Anwendungen folgen für kleine Massenanteile mit guter Präzision Abb. 18 und für sehr großen analytischen Bereich Abb. 22

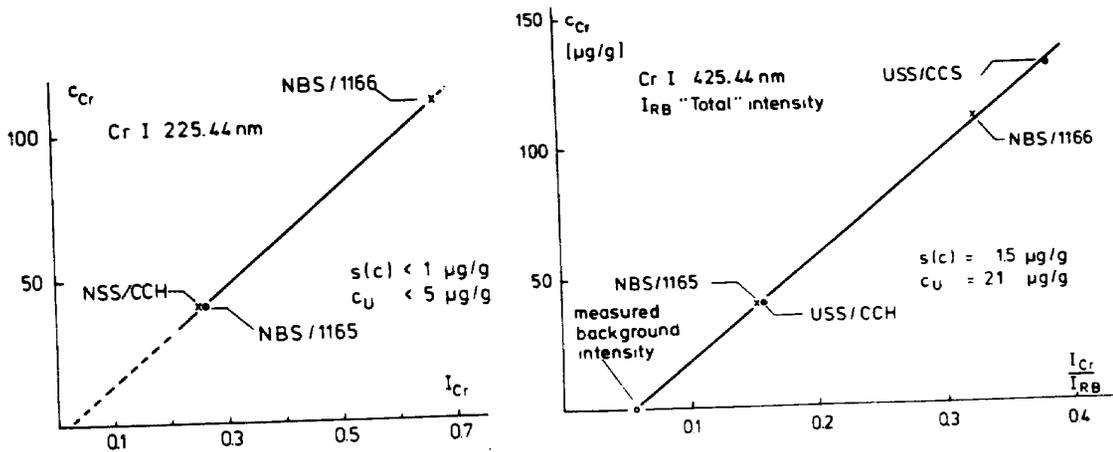


Abb. 26 Modulare Glimmentladungsquelle. Auswertekurve für die Bestimmung von Chrom in Stahl. [69]
Bestimmung des Untergrund- Äquivalenz-Massenanteils w_0
a) Quer-beobachtung (Side-On) b) Längsbeobachtung (End-On)

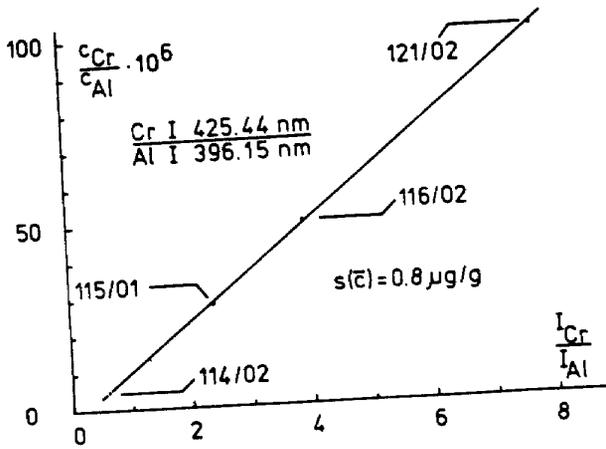


Abb. 27 Modulare Glimmentladungsquelle. [13]
Auswertekurve für Chrom in Aluminium

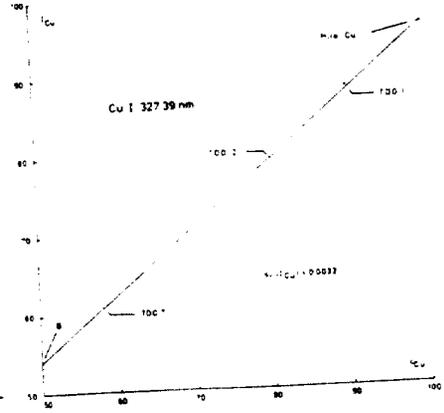


Abb. 28 Modulare Glimmentladungsquelle. [13]
Auswertekurve für Kupfer in Kupferlegierungen

Weitere Eigenschaften können aus den folgenden Abbildungen erkannt werden: hohe Genauigkeit bei kleinen Gehalten, Wiederholstandardabweichung aus Doppelmessungen s_D unterscheidet sich nicht signifikant von der Reststreuung $s(\bar{c})$ der Ausgleichsgeraden: Abb. 29, hohe Präzision bei linearer Auswertekurve: Abb. 30

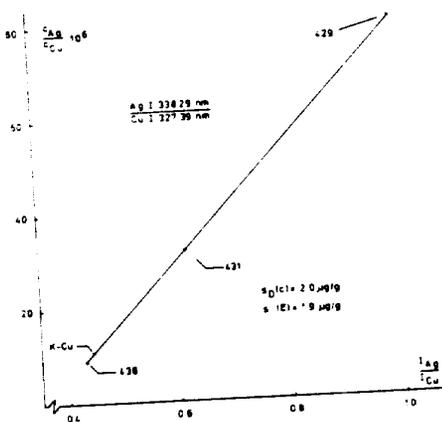


Abb. 29 Modulare Glimmentladungsquelle. [65]
Auswertekurve für Silber in Kupferlegierungen

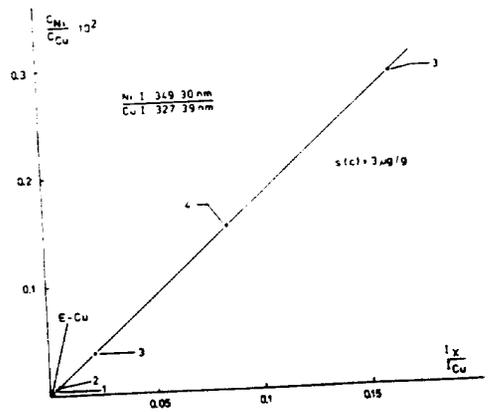


Abb. 30 Modulare Glimmentladungsquelle. [65]
Auswertekurve für Nickel in Kupferlegierungen

Wegen des planparallelen Abbaus ist die Quelle gut für die Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse geeignet:

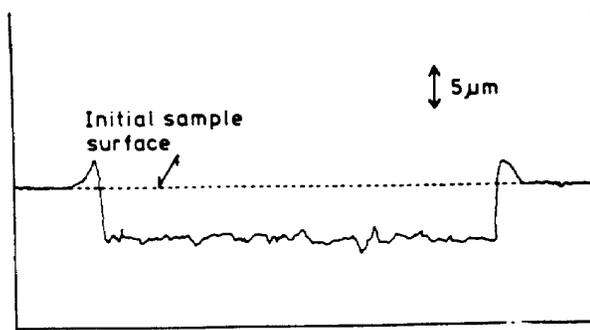


Abb. 31 Modulare Glimmladungsquelle [65]. Kraterprofil

Magnetfeldlampen

Zwei weitere wesentliche Modifikationen der Grimm'schen Quelle stammen von Grimm selbst [10]: die Magnetfeldglimmladungsquelle MFGL und die MFGL mit zusätzlicher Elektrode, abgekürzt MTL:

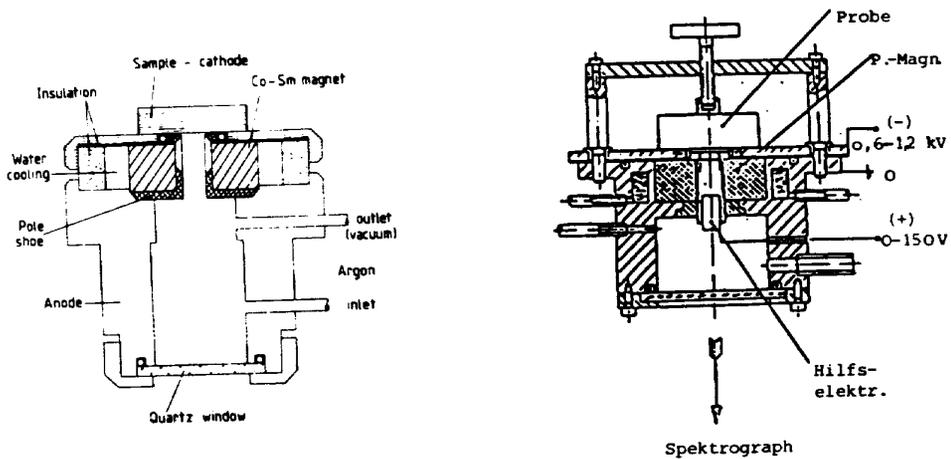


Abb. 32 Magnetfeldglimmladungsquellen
a) normale (MFGL) [70]

b) mit positiv geschalteter zusätzlicher Elektrode (MTL) ("Triodenlampe") [71]

Beide Quellen sind bis auf die Zusatzelektrode identisch. Das achsiale, dem elektrischen parallele Magnetfeld wird durch einen starken

Kobald-Samarium-Magneten erzeugt und verlängert die Residenzzeit (Spiralbahnen der Elektronen!) der Elektronen im Plasma. Dadurch steigt der Wirkungsgrad sowohl beim Abbau wie bei der Anregung. Die Hilfselektrode in der MFT verlängert die Anregungszone in achsialer Richtung und erhöht damit zusätzlich zunächst den Wirkungsgrad aber nicht unbedingt auch das Nachweisvermögen, da sowohl die Intensität der Linien als auch des Untergrundes steigen. Ein schlüssiger Vergleich ist schwierig, da die Betriebsparameter sehr verschieden sind:

Tabelle 12 [72]

Vergleich verschiedener Glimmentladungsquellen: übliche "GL", Magnetfeldglimmentladungsquelle "MFGL, Magnetfeldglimmentladungsquelle mit zusätzlicher Elektrode "MFT" hinsichtlich ihrer Eignung zur Bestimmung kleiner Gehalte anhand von Untergrund-Äquivalenz-Massenanteilen (Kalibrationskonstanten) w_U . Linien und Untergrundintensitäten I_x bzw. I_U , bezogen auf "MFGL", sind ebenfalls angegeben. Probe: Reinkupfer

Betriebsbedingungen:

Anregungsquelle	Druck p/Pa	Brennspannung U_B/V	Strom I/mA	Leistung P/W	Zusatzstrom I/mA	Zusatzspannung U_2/V	Stabilisierung
GL	540	~1000	~150	150	-	-	P
MFGL	300	800	~65	~52	-	-	U_B
MFT	300	800	~90	~77	~300	80	$U_B; U_2$

Meßergebnisse

Anregungsquelle	Element	Linie λ/nm	w_U $\mu g/g$	I_x	I_U	Element	Linie λ/nm	w_U $\mu g/g$	I_x	I_U
GL	Ni	I 361,9	60	0,75	0,86	Fe	I 372,0	31	1	
MFGL			74	1	1			27	2,31	2,62
MFT			42	5	2,9					

Hinsichtlich der Präzision gibt es keine signifikanten Unterschiede:

Tabelle 13

Wiederholpräzision (als relative Standardabweichung s_r aus 10 Messungen) bei der Analyse von Al-ZnMgCu-Legierungen mit einer üblichen (GL) und einer Magnetfeld-Glimmentladungsquelle (MFGL)

Betriebsbedingungen:

Quelle	Druck /Pa	Brennspannung U_B/V	Leistung P/W	Stabilisierung	Vorglimmzeit t/s	Meßzeit t/s
GL	50	~1080	150	P	40	10
MFGL		900	~63	U_B	30	10

Fortsetzung Tabelle 13

Meßergebnisse

Element	Massenanteil w/%	GL		s_r	MFGL		s_r
		Linie	λ/nm		Linie	λ/nm	
Si	0,20	I	251,6	0,012	I	288,1	0,011
Fe	0,24	I	372,0	0,015	I	372,0	0,013
Cu	0,99	I	327,4	0,011	I	327,4	0,012
Mn	0,20	I	403,5	0,009	I	403,5	0,007
Mg	2,06	II	279,1	0,010	I	383,8	0,008
Zn	4,5	I	213,8	0,008	I	481,0	0,007
Ti	0,016	II	336,1	0,016	I	365,3	0,008
Cr	0,05	I	359,3	0,012	I	425,4	0,013
Al	91,7	I	236,7	0,013	I	309,3	0,013

Die Kalibrierung ist bei vielen analytischen Anwendungen einfach und zuverlässig, dafür zwei Beispiele:

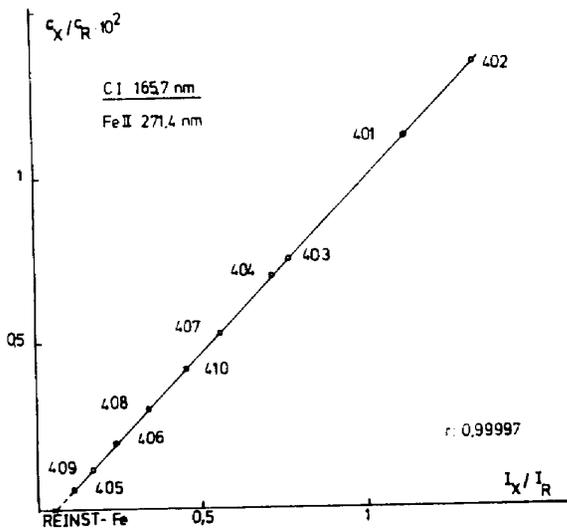


Abb. 33 Bestimmung von Kohlenstoff in einem niedrig legiertem Stahl mit einer Magnetfeld-Glimmladungsquelle [71]

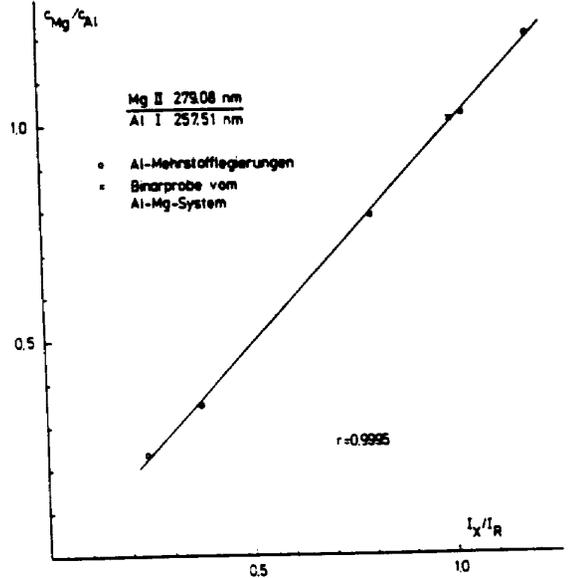


Abb. 34 Magnetfeld-Glimmladungsquelle mit zusätzlicher Elektrode (MFTL). Auswertekurve für Magnesium in Aluminium-Legierungen [73]

Dagegen kann es bei Stählen mit unterschiedlichen ferromagnetischen Eigenschaften zu einer Aufspaltung der Kalibrationskurven kommen, wie in Abb. 35 zu sehen ist. Aus dem starken Magnetfeld ergeben sich noch zwei weitere Nachteile:

Magnetisierbare Teilchen, die beim Abbau von manchen Stählen in die Quelle geraten, lassen sich nur schwer entfernen. Störungsmöglichkeiten durch Linienaufspaltung infolge Zeeman-Effekt sind auch beobachtet worden.

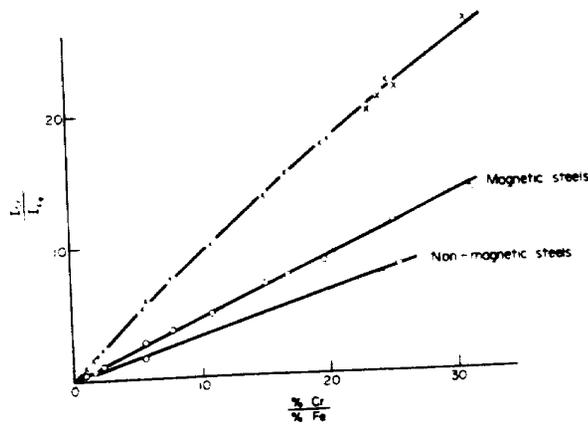


Abb. 35 Magnetfeld-Glimmladungsquelle. Kalibrationskurven für Chrom in Stählen [73] verschiedener Magnetisierbarkeit. Obere Kurve übliche Röntgenladungsquelle.

"Globoost"-Lampe

Einen anderen Weg zur Strahlungsverstärkung ("Boost") haben Lowe [74] Gough [75], zusammen auch mit Sullivan [76] beschriffen. Die letzte Version der Lampe ist aus Metall [76] und für Routinearbeiten gedacht. Zur Strahlungsverstärkung wird ein Strom von Elektronen quer durch das Plasma geleitet, so daß zusätzliche Ladungsträger für Stromtransport und Anregung zur Verfügung stehen. Damit steigt die Strahlungsausbeute an, besonders für die leicht anregbaren Resonanzlinien. Abb. 36 zeigt das Prinzip:

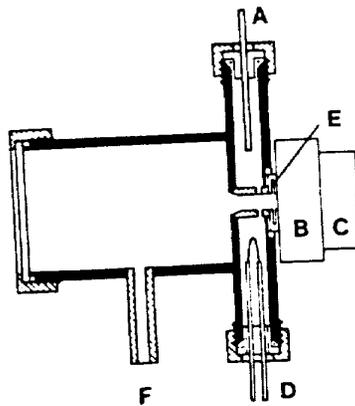


Abb. 36 Globoostlampe nach Gough und Sullivan
 A) Anode, B) Probe, C) Kühlblock, D) "Boost"-Kathode, E) Begrenzerplatte

In der Tabelle 14 sind einige Meßwerte zur Strahlungsverstärkung angegeben:

Tabelle 14

"Globoost"lampe. Einfluß des zusätzlichen Elektronenstroms ("Boost") auf die Intensitäten von Analysenlinien I_x und spektralen Untergrund I_U . Der Index "b" bezeichnet die mit "Boost" erhaltenen Werte.

Betriebsbedingungen:

Brennspannung $U_B = 1000V$, Strom $I = 100$ mA, zusätzlicher ("Boost")Strom $I_b = 900$ mA.

Element	Linie λ/nm	I_{x_b}/I_x	I_{U_b}/I_U	$(I_{x_b}/I_{U_b})/(I_x/I_U)$
Cu	I 327,4	5,6	2,2	2,5
Cu	I 324,7	5,2	2,2	2,4
Al	I 305,0	1,4	2,2	0,7
Fe	I 302,0	6,8	2,3	2,9
Fe	II 260,0	4,0	2,3	1,8
Si	I 288,1	1,4	2,3	0,6

Da die Intensität des Untergrundes weniger verstärkt wird als die Intensität vieler Analysenlinien, steigt auch das Intensitätsverhältnis und damit das Nachweisvermögen. Beide Eigenschaften sowie die bereits erwähnte günstige Kraterform lassen diese Quelle als besonders geeignet für die Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse erscheinen. Bei refraktären Elementen (im Beispiel Aluminium und Silizium) gibt es keine Verbesserung, wahrscheinlich weil diese Elemente auf dem Weg zur zusätzlichen Anregungszone bereits stabile Oxide gebildet haben, die von den Elektronen nicht mehr zerstört werden können.

Die analytischen Eigenschaften der Quelle sind vielseitig und gut (Präzision etc). Für zuverlässigen Routinebetrieb wird eine haltbare, ergiebige, reproduzierbare und gegenüber häufiger Vakuumunterbrechung unempfindliche Elektronenquelle benötigt. Diese fehlt bis jetzt. Auch ist diese interessante Quelle zur Zeit kommerziell nicht erhältlich.

Hochfrequenzunterstützte Glimmentladungsquelle

Schwierigkeiten mit Hilfselektroden lassen sich mit elektrodenlosen zusätzlichen elektromagnetischen Wechselfeldern vermeiden. Diesen Weg sind zuerst Walters et al. [77] gegangen. Mit induktionsgekoppelter Hochfrequenzunterstützung war eine deutliche Strahlungsverstärkung zu erzielen. Aus geometrischen Gründen ist es jedoch bei derartigen Anordnungen nicht möglich, mit den zusätzlichen Feldern nahe genug an die Glimmschicht heranzukommen. Der Energietransfer durch Diffusion bringt unvermeidliche Verluste, vor allem auch durch Kondensation bei refraktären Elementen.

Mikrowellenunterstützte Glimmentladungsquellen

Die eben genannte Arbeitsgruppe ging daher später zu einer sehr viel besser lokalisierbaren Mikrowellenanordnung über [1] und berichteten über bemerkenswerte Verbesserungen.

Die Kopplung des für diese Zwecke sehr günstig erscheinenden Mikrowellenresonators nach Beenaker erscheint besonders günstig. Leis et al. [79] stellten eine derartige Konstruktion vor:

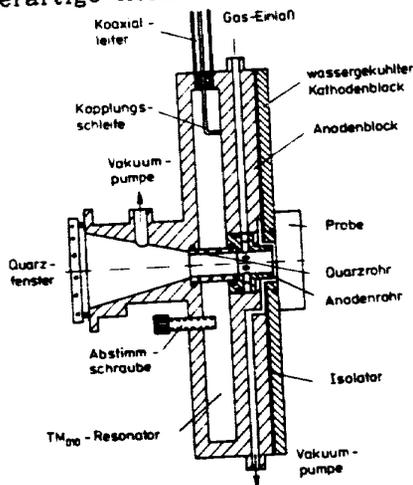


Abb. 37 Glimmentladungsquelle mit zusätzlicher Mikrowellenanregung nach Leis et al. [80]

Bei dieser Quelle ist im Vergleich zur Globoostlampe eine sehr viel höhere Strahlungs"verstärkung" ,und auch bei refraktären Elementen, zu erhalten:

Tabelle 15 Mikrowellenunterstützte Glimmentladung. Verstärkung der Nettointensität von Analysenlinien bei verschiedenen Betriebsbedingungen mit einer Mikrowellenleistung von 40 W.

Element	Linie λ /nm	Anregungsenergie Q/eV	Strom I/mA	Verstärkungsfaktor bei Druck von		
				300 Pa	420 Pa	600 Pa
Cr	425,4	2,9	10	27	21	33
			20	23	19	12
			30	23	14	4
			40	-	9	-
			10	58	124	-
Cu	327,4	3,8	20	43	83	81
			30	-	56	48
			40	-	-	32
			50	-	-	27
			60	-	-	25
Si	288,2	5,1	10	36	44	39
			20	22	14	16
			30	11	-	10

Der Strahlungsverstärkung entspricht auch etwa die Erniedrigung der Nachweisgrenzen. Die Quelle wird mit niedriger Leistung betrieben. Daher ist auch die Abtragungsrate niedrig. Das Profil des Kraterbodens ist genügend eben. Daher sollte diese Quelle eigentlich auch gute Aussichten in der Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse haben, nicht nur für die Bestimmung kleinerer Gehalte, die mit den gewöhnlichen Quellen nicht bestimmt werden können.

7 Sonderverfahren

Hierunter sollen Verfahren zur Bestimmung "ausgefallener" Elemente, ungewöhnliche Meßanordnungen und ähnliches verstanden werden.

Tabelle 16

Bestimmung von Halogenen und Chalkogenen. Vergleich der Nachweisgrenze für die Massenanteile w_L bzw. $w_{L,-}$ (bei sehr hoher spektraler Auflösung) bei verschiedenen Entladungsgasen und in verschiedenen Spektralgebieten.

Element (Verbindung)	Matrix	sichtbares Spektralgebiet				kurzwelliges Spektralgebiet			
		λ /nm	Gas	w_L /%	$w_{L,-}$ /%	λ /nm	Gas	w_L /%	$w_{L,-}$
F (NaF)	NaCl	I 623,96	He/Ar (20:1)	0,02	0,01	-	-	-	-
Cl (NaCl)	SiO ₂	II 479,45	He/Ar (100:1)	0,09	0,02	I 134,73	Ar	0,005	0,004
Br (KBr)	SiO ₂	II 667,87	He/Ar (100:1)	0,11	0,02	I 154,07	Ar	0,019	0,017
I (KI)	SiO ₂	II 533,87	He/Ar (100:1)	0,02	-	I 178,28	Ar	0,016	0,013
S (SrSO ₄)	SiO ₂	II 481,55	Ne	0,16	0,04	I 180,73	Ne	0,002	0,0008
		I 469,41	He/Ar (100:1)	0,25	0,07		Ar	0,023	0,009
Se (CdSe)	Al ₂ O ₃	II 484,50	He/Ne (1;1)	0,17	0,038	I 196,09	Ar	0,02	0,01
			He/Ar (20:1)	0,12	0,033				
Te	Al ₂ O ₃	II 575,59	Ne	0,05	0,003	I 214,28	Ar	0,02	0,01
			He/Ar (20:1)	0,66	0,012				

Bestimmung der Halogene

Mit Funken- und Bogenanregung ist es im allgemeinen nicht möglich, die Halogene und Chalkogene zu bestimmen. Diese Elemente haben mit Ausnahme von Fluor, dessen Hauptnachweislinie im extrem kurzwelligen

Spektralgebiet unterhalb von 100nm liegt, ihre Resonanzlinien als Hauptnachweislinie im UV und langwelligen Vakuum UV. Darüber hinaus besitzen alle diese Elemente Nachweislinien mit hoher Anregungsenergie im sichtbaren Spektralgebiet. Diese Linien können mit herkömmlichen Anregungsquellen bei Normaldruck nicht angeregt werden. Dies ist auch mit Glimmentladungen dann nicht möglich, wenn die Anregungsenergie der Linien höher ist als die Ionisierungsenergie des Betriebsgases (z.B. Argon). Als Ausweg kann ein anderes Arbeitgas mit höherer Ionisierungsenergie oder eine geeignete Gasmischung verwendet werden. Kenawy [81], [82] hat dies ausführlich untersucht. Ein Auszug aus seinen Ergebnissen ist in Tabelle 16 dargestellt.

Wie zu erwarten war, sind die Linien im kurzwelligen UV nachweisstärker als die schwer anregbaren Linien im sichtbaren Spektralgebiet.

Bestimmung der Alkalielemente

Die Alkalielemente haben Hauptnachweislinien im sichtbaren Spektralgebiet bis hin zum nahen Ultrarot. Zur Strahlungsmessung werden meist Photovervielfacherröhren mit entsprechend sensibilisierter Photokathode benutzt, die einen wesentlich höheren Dunkelstrom haben als entsprechende für das UV oder das kurzwellige sichtbare Spektralgebiet. Neuerdings stehen Halbleiterdetektoren mit hoher Quantenausbeute zur Verfügung, die mit rauscharmen FET Operationsverstärkern betrieben werden und günstige Meßeigenschaften haben, wie von Bubert et al. [83] gezeigt wurde. Mit ihnen kann man die Resonanzlinien der Alkalielemente für günstiges Nachweisvermögen ausnützen. In Tabelle 17 sind einige Daten zur Spurenbestimmung in Gesteinen als Kupferpulver-Preßlinge mittels einer Glimmentladungsquelle zusammengestellt. Es ist sicher, daß die Nachweisgrenzen nicht durch die Strahlungsempfänger verschlechtert sind.

Tabelle 17

Bestimmung der Alkalielemente mit einer Glimmentladungsquelle und einer Si-Photodioden-Matrix als Strahlungsempfänger. Aufgeführt sind der Untergrundäquivalenz-Massenanteil w_U , die relative Standardabweichung der Untergrundintensitätsmessung $s_r(I_U)$ und die Nachweisgrenzen w_L

Element	Linie λ/nm	$w_U /$ $\mu\text{g/g}$	$s_r (I_U)$	$w_L /$ $\mu\text{g/g}$
Li	670,8	0,46	0,017	0,05
Na	589,6	11	0,007	0,5
K	766,5	24	0,002	0,3
Rb	780,0	31	0,012	3,6
Cs	894,4	540	0,003	12

Analyse von Flüssigkeiten

Flüssigkeiten lassen sich mittels einer besonders dafür konstruierten Apparatur, das haben Brackett und Vickers [84], [85] gezeigt, mit Glimmentladungsquellen, analysieren. Dies ist mit entsprechender Technik aber auch mit einer normalen Quelle nach Grimm möglich. Ein derartiges Verfahren soll keine Konkurrenz für übliche spektralanalytische Verfahren darstellen. Eher ist es ein Ausweg, etwa für den Fall, daß einmal ausnahmsweise eine Flüssigkeit analysiert werden muß und kein anderes Verfahren zur Verfügung steht. Aus der Funkenspektralanalyse ist bekannt, daß Flüssigkeiten auf einer Trägerelektrode eingetrocknet und dann analysiert werden können. Bei Glimmentladungen ist dies nicht direkt möglich, wohl aber mit Hilfe von porösen Trägerelektroden, die durch Verpressen von einem Gemisch von Kupferpulver und Naphtalin oder Anthracen auf einer Grundlage von Kupferpulver zu einer Tablette mit nachfolgender Sublimation des Naphtalins oder Anthracens gewonnen werden. Der Preßling mit der aufgetropften und eingetrockneten Probe wird dann in üblicher Weise abgeglimmt. Dogan [86] hat über derartige Versuche berichtet, von denen einige Ergebnisse mitgeteilt werden.

Tabelle 18

Analyse von Flüssigkeiten mit einer Glimmentladungsquelle.
Nachweisgrenzen β_L in einer FeCl_3 Lösung.

Element	Linie λ/nm	Nachweisgrenze $\beta_L / (\mu\text{g}/\text{mL})$
Al	394,4	0,1
Mg	285,2	0,4
Cr	425,4	0,2
Ni	352,4	3,5
Mn	403,4	1,5

Bei aggressiven Flüssigkeiten (z.B. starken Säuren) versagt dieses Verfahren. Man kann dann die Flüssigkeit auf Kohlepulver aufbringen, eintrocknen und das Kohlepulver mit Kupferpulver zu einer Tablette verpressen. Körperflüssigkeiten, z.B. Blut, müssen vorher verascht oder zumindest enteweißt werden.

Glimmlampenfluorimeter

Walsh [88] hat als erster eine Glimmentladung als nicht dispersives Spektrometer vorgeschlagen, in dem durch Resonanzabsorption von Strahlung in einem Glimmentladungsplasma mit anschließender Fluoreszenz diese

Strahlung selektiv gemessen werden kann.

Eine Kombination von diesem Resonanzfluoreszenzdetektor mit einer Glimmentladungsquelle als Quelle der zu selektierenden und zu messenden Analytstrahlung wurde später von Butler et al. [87] beschrieben. Das Gerät kann sehr kompakt aufgebaut werden und ist in Abb. 38 dargestellt.

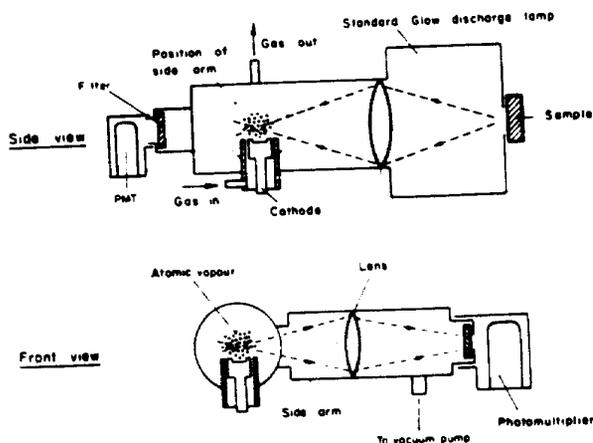


Abb. 38 Nichtdispersive Glimmentladungsspektroskopie mit einem Resonanzfluoreszenzdetektor nach Butler. [2]

In dieser Anordnung wird Resonanzstrahlung eines Elementes in der Glimmentladungsquelle (rechts) selektiv im Atomdampf desselben Elementes im Empfänger (links) absorbiert. Die Fluoreszenzstrahlung wird im rechten Winkel dazu beobachtet und gemessen. Durch phasenstarres Auftakten von Glimmlampe, Atomdampfquelle und Meßelektronik kann störende Eigenstrahlung des Atomdampfes des Empfängers weitgehend vermieden werden. Das Spektrometer kann auf die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente erweitert werden. Nachweisgrenzen im Bereich von einigen $\mu\text{g/g}$ sind erhalten worden. [89], [90], [91].

Bubert hat die Grundlagen des Verfahrens untersucht und es für die schnelle sequentielle Analyse mit bis zu sechs Kanälen ausgebaut [92].

Eine Glimmentladungsquelle ist als Atomisierungsquelle für die Laser-Atomfluoreszenzspektroskopie von Smith et al. [93] gebaut und untersucht worden. Der niedrige Untergrund der Niederdruckentladung eignet sich auch besonders für Nichtresonanz-Fluoreszenz-Spektroskopie. Bemerkenswert niedrige Nachweisgrenzen wurden erhalten, z.B. $0,1 \mu\text{g Pb}$ in Cu oder $20 \mu\text{g}$ in wässrigen Lösungen.

Die FANES-Methode

"Furnace Atomic Nonthermal Emission Spectroscopy" ist von Falk et al. als eine Kombination einer geheizten Hohlkathode mit einer Glimmentladung entwickelt worden, um die Empfindlichkeit des Graphitrohrofens für die Emissionsspektroskopie und damit für die Multielementanalytik nutzbar zu machen. Nicht nur wegen der effizienten Atomisierung, sondern auch wegen der Anregung in einem "Non-LTE"-Plasma ist die Methode der thermischen Graphitrohr-Emissionsspektroskopie überlegen. Es wurde über Nachweigrenzen berichtet, die vergleichbar mit denen der Graphitrohr-AAS sind [94], [95], [96], [3], [98], [99].

Hohlkathodenentladungsquellen

Glimmentladungsquellen mit Hohlkathoden sollen in dieser Übersicht aus Platzmangel nicht weiter behandelt werden. Sie sind nachweisstark und ergänzen das spektroskopische Instrumentarium nach kleinen Massen und Gehalten und nach der Bestimmung von Gasen und den Elementen mit schwer anregbaren Analysenlinien. Caroli hat unlängst eine ausführliche Übersicht über den gegenwärtigen Stand gegeben [100]. Außerdem hat er ein Buch über neuere Entwicklungen auf diesem Gebiet herausgegeben [101].

8 Massenspektrometrie

In jüngster Zeit werden Glimmentladungen mit stiftförmiger und mit ebener Kathode erfolgreich als Ionenquellen für die Festkörpermassenspektrometrie entwickelt und eingesetzt. In diesem Seminar ist darüber ausführlich berichtet worden, so daß sie hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden sollen.

Im Gebrauch sind sowohl Glimmentladungs-Ionisierungsquellen mit einem Quadrupol-Massenfilter als auch mit hochauflösenden Sektorgeräten. Die analytischen Eigenschaften und Möglichkeiten der GDL-MS sind sehr ähnlich denen der GDL-OES, nur ist das Nachweisvermögen allgemein beträchtlich höher (bis zu zwei Größenordnungen). Somit kann der Bereich kleinerer Gehalte dann abgedeckt werden, wenn dies mit der GDL-OES nicht möglich ist. Der Geräteaufwand ist allerdings höher. Ein großer Vorteil

sind die einfachen Spektren und gleichmäßige Empfindlichkeit über das periodische System. Trotz der einfachen Spektren gibt es bei den Quadrupol Instrumenten Linieninterferenzen. Alle modernen massenspektrometrischen Verfahren sind Sequenz-Verfahren, so daß die Gesamtmeßzeit auf die Anzahl der Elemente aufgeteilt wird. Es kann dann durchaus schwierig sein, bei geringem Materialabbau und bei grobkörnigem Material (z.B. Pulverpreßlingen), innerhalb annehmbarer Meßzeiten repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Es fehlt auch hier an einem modernen leistungsfähigen Simultanprinzip. (Von den klassischen Massenspektrometern mit simultaner photographischer Registrierung sei in diesem Zusammenhang abgesehen).

Mit doppeltfokussierenden Massenspektrometern können störende Linieninterferenzen vermieden werden. Diese Geräte sind jedoch erheblich teurer.

Über ein leistungsfähiges Quadrupol-Glimmentladungs-Massenspektrometer haben Jakubowsky et al. berichtet, [22], [41], [65]. Einen umfassenden Überblick über das gesamte Gebiet haben Harrison und Bentz gegeben [66].

In diesem Zusammenhang könnte man auch an die Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) denken. Obwohl in der Anwendung verwandt ist die dort benutzte Entladung keine Glimmentladung. Für nähere Informationen sei auf den Übersichtsartikel von Oechsner verwiesen [78].

9 Meßtechnik und Auswertung

Glimmentladungen erlauben quantitative Multielementbestimmungen mit beachtlichem Nachweisvermögen oder mit hoher Genauigkeit (Präzision und Richtigkeit). Daraus folgen jedoch entsprechende Anforderungen an Spektroapparate, Strahlungsempfänger, Meßtechnik und Auswertung. Die in einer Niederdruckentladung angeregten Analysenlinien sind schmal.

Daher sollte bei der Elementspurenbestimmung der Spektralapparat ein genügend hohes Auflösungsvermögen haben und mit optimierten Spaltbreiten betrieben werden, um das Nachweisvermögen voll auszuschöpfen. Dieses kann ohnehin für heutige Anforderungen gar nicht gut genug sein. Hochauflösende Spektrographen mit photographischer Strahlungsmessung lassen als einzige das volle von der Anregungsquelle mögliche Nachweisvermögen bei voller Simultanregistrierung des gesamten Spektrums zu. Die verhältnismäßig geringe spektrale Strahlstärke der Linien und die große Öffnungszahl der Spektrographen bedingen erfahrungsgemäß längere, oft zu lange, Meßzeiten. Es kann jedoch bei voller Ausnutzung der spektralen Strahlungsleistung in bekannter Weise die Bestrahlungsstärke durch eine Zylinderlinsenordnung vor der photographischen Emulsion so erhöht werden, daß übliche Meßzeiten (z.B. ab 30 s) resultieren. Selbst kleine kurzbrennweitige, dann auch lichtstarke Spektrographen, bei denen keine Intensitätsprobleme auftreten, sind allen üblichen dispersiven Spektrometern mit Ausnahme der Echelle-Spektrometer überlegen.

Die Auswertung der Spektren ist mittels rechnergesteuerter automatisierter Densitometer und entsprechender Auswerteprogramme schnell und zuverlässig möglich. Ein photoelektrischer Ersatz für die Photoemulsion ist nach wie vor nicht in Sicht. Bisher bekannte ein- oder zweidimensionale photoelektrische Strahlungsempfänger sind aber nützlich und brauchbar, um engere Spektralbereiche z.B. für die simultane Untergrundmessung zu erfassen.

Ein Vergleich typischer Spektrometer wird nachstehend durchgeführt:

Tabelle 19

Parameter von Spektrometern und ihr Einfluß auf das Nachweisvermögen. Spektrometer 1 und 2 sind typische Simultan-Gitterspektrometer für industriellen Einsatz, 3 ist ein hochauflösendes Sequenzspektrometer, 4 ein sehr hoch auflösendes Echelle-Spektrometer.

Die empfohlene Eintrittsspaltbreite berechnet sich aus:

$$s_e = s_0((1 + (R_0/R_L)^2 + (R_0/R_Z)^2)^{1/2})$$

die empfohlene Austrittsspaltbreite:

$$s_a = s_0((1 + (s_e/s_0)^2 + (R_0/R_L)^2 + (R_0/R_Z)^2)^{1/2})$$

Einflußgröße	Spektrometer			
	1	2	3	4
Brennweite bzw. Durchmesser des Rowlandkreises / m	1	1	1	0,7
Gitterhöhe / mm	20	12	100	56
Gitterbreite / mm	40	50	140	128
Gitterkonstante / mm	1/2160	1/1460	1/2400	1/75
benutzte Ordnung k	1	2	1	75
theor. Auflösungsvermögen R_0	86 400	146 000	336 000	758 400
Linienauflösung für Analysenlinie $R_L >$	100 000	100 000	100 000	100 000
Durch Aberrationen $R_Z <$	"	"	60 000	358 000
Praktische erreichte Auflösung R	29 000	40 000	50 000	
förderliche Spaltbreite $s_0/\mu\text{m}$	8,6	7,3	2,3	3,
übliche Eintrittsspaltbreite $s_e/\mu\text{m}$	20	20	20	25
empfohlene " $s_e'/\mu\text{m}$	11	11	15	26,
übliche Austrittsspaltbreite $s_a/\mu\text{m}$	50	100	20	50
empf. Austrittsspaltbreite $s_a'/\mu\text{m}$	16	17	21	36
förderliche Spalthöhe $h_0/\mu\text{m}$	15	25	3	4
übliche Spalthöhen $h_e = h_a/\text{mm}$	10	10	10	0,
auf Spektrometer 1 bezogene übliche Untergrundintensität I_U	1	0,99	1,08	0,
Untergrundintensitäten I_U' mit empfohlenen Spaltbreiten	0,176	0,092	5,66	0,
Praktische Nachweisgrenze w_L in Massenanteilen, bezogen auf die im Grenzfall (hochauflösender Spektrograph) mögliche	9,91	13,1	2,69	2,
Nachweisgrenze mit empfohlenen Spaltbreiten, bezogen auf die im Grenzfall mögliche	2,85	2,13	3,70	1,

Für nähere Erklärungen zu den hier erörterten Fragen sei auf die Arbeit von Haisch et al. [102] hingewiesen.

Für die Elementspurenbestimmung ist auch das quasisimultane Verfahren der nichtdispersiven Fourier-Transform-Spektroskopie wegen seines ungenügenden Nachweisvermögens für die Erfassung kleiner Gehalte kaum geeignet. Vorzüglich wären IDES-Spektrometer (Image Dissection Echelle Spectrometer), die hohe Auflösung mit extrem rauscharmer Strahlungsmessung verbinden. Bei ihnen wird das Spektrum nicht kontinuierlich abgefahren und dabei der größte Teil der verfügbaren Meßzeit vergeudet, sondern mit Zeiten im Mikrosekundenbereich werden Linien angesprungen und gewechselt. Leider ist zur Zeit kein kommerzielles Gerät auf dem Markt. Bei allen sequentiellen und quasisimultanen Geräten besteht wegen der Kürze der eigentlichen Meßzeit die Gefahr, daß nicht genügend Probenmaterial für die Analyse verwandt wird.

Für die Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse gelten hinsichtlich simultaner, quasisimultaner oder sequentieller Verfahren ähnliche Überlegungen wie bei der Spurenbestimmung. Hier kommen jedoch nur photoelektrische Meßsysteme in Frage. Die Elektronik muß in der Lage sein, mit kurzen Meßzeiten im ms-Bereich Meßwerte aufzunehmen und mit Rechnerunterstützung aufzubereiten. Für die industrielle Analyse z.B. zur Produktionsüberwachung werden rechnergesteuerte Vielkanal-Simultanspektrometer eingesetzt, wie sie in der Tabelle 19 in den ersten Spalten aufgeführt sind. Für die Auswertung werden meist aufwendige Verfahren mit statistischer Absicherung benutzt. Wegen des geringen Auflösungsvermögens und der verhältnismäßig breiten Spalte werden Störungen durch Linieninterferenzen oft nicht als solche erkannt und irrtümlich Matrixeffekten zugeschrieben. Es ist daher ratsam, stets auf allen Kanälen zu messen und durch multiple Regression Linieninterferenzen aufzudecken. Dann erweisen sich auch die meisten sogenannten Matrixeffekte als schlichte Linieninterferenzen.

10 Schlußbemerkungen

Die Entwicklung von Glimmentladungsverfahren hat in den rund zwanzig Jahren seit der Vorstellung der Grimm'sche Lampe einen beachtlichen Stand erreicht. Es können heute zuverlässige und vor allem auch genaue Durchschnittsanalysen von Metallen und oxidischen Werkstoffen (als Metallpulverpreßlinge) durchgeführt werden. Ein Vergleich mit RFA-Verfahren ist durchaus angebracht. Im Verhältnis zu anderen Analysemethoden, in der Vergangenheit etwa Funken- und Bogenverfahren, in der Gegenwart ICP-OES, wurde nur eine vergleichsweise geringe Forschungs- und Entwicklungskapazität eingesetzt. Dabei gab es zeitweilig Schwer-

punkte, z.B. existierte von 1976 bis 1983 in Südafrika eine starke Forschungsgruppe, die sich mit grundlegenden Fragen beschäftigte. Aus Australien, aus dem Umkreis von Walsh, kamen viele neue und originelle Ideen. In der jüngsten Zeit hört man Neues aus Japan. Die Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse wurde entscheidend in Europa entwickelt. Mit der Erkenntnis, daß es neue und interessante Aufgaben in Verbindung mit der Laserspektroskopie gibt, wächst neuerdings das Interesse in den USA.

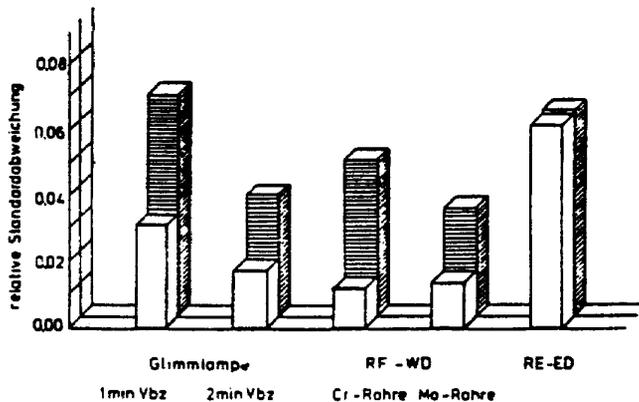


Abb. 39 Vergleich von Glimmentladungsverfahren mit wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenz (RF-WD)- und energiedispersiver Röntgenemissionsanalyse (RE-ED) [81]

Bei Vergleichen, die sich über das gesamte Analysenverfahren erstrecken, kann die optische Emissionsanalyse mit Glimmentladungsanregung durchaus mit anderen Präzisionsverfahren konkurrieren. Über einen erfolgreichen derartigen Vergleich haben Broekaert et al. [97] berichtet, und zwar am Beispiel der Bestimmung der Hauptbestandteile von Cu-Zn-Legierungen mittels ICP-OES und GDL-OES.

Man kann den drei etablierten Hauptgebieten, Durchschnittsanalyse von Metallen, Nichtmetallen und Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse gute Zukunftschancen geben. Der Bedarf an Verfahren mit leicht zu erreichender hoher Genauigkeit mit

einfacher Kalibrierung wird steigen, auch wenn man an die neuen metallischen und keramischen Werkstoffe denkt. Besonders aussichtsreich erscheint die Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse. Insgesamt ist sicher das Potential dieser Technik auch nicht annähernd ausgeschöpft. Einige der neuen Modifikationen der Strahlungsquelle werden mit Sicherheit die analytischen Möglichkeiten ausweiten.

Für die Zukunft kann man einige Ziele vorgeben:

- Erkenntnisse über Zerstäubung bei verhältnismäßig hohem Druck. Die bei Zerstäubung im Hochvakuum gewonnenen Ergebnisse sind oft nicht übertragbar. Besonders wenig ist bei so komplizierten Proben wie Metallpulverpreßlingen bekannt.
- Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Anregung einschließlich zusätzlicher Anregung,
- Erniedrigung der Nachweisgrenzen um eine Größenordnung bei der Metallanalyse, um metallurgisch wichtige Elemente besser erfassen zu können. Hier sollten besonders die Verfahren zur zusätzlichen Anregung weiterentwickelt werden
- Bei der Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse: Fortschritte bei der Quantifizierung der Ergebnisse
- Bestimmung von Gasen in Metallen: Erniedrigung der Blindwerte
- Wiederbelebung der IDES Methode für eine nachweisstarke Quasisimultananalyse
- Ausnutzung von Auftast- und Zeitauflösungstechniken zur Verbesserung des Intensitätsverhältnisses von Analyselinie und Untergrund

Danksagung: Der Verfasser dankt Herrn J.B. Ko sehr herzlich für seine selbstlose Hilfe und viele Diskussionen.

Literatur

- 1 N.P. Ferreira, J.A. Strauss, H.G.C. Human, Spectrochim. Acta 38 B, 899 (1983)
- 2 W. Grimm, Spectrochim. Acta 23 B, 443 (1968)
- 3 H. Falk, E. Hoffmann, Ch. Lüdke, J.M. Ottaway, S.K. Giri, Analyst 108, 1459 (1983)
- 4 H.J. Denk, Dissertation, Universität Düsseldorf 1975
- 5 N.P. Ferreira, J.A. Strauss, H.G.C. Human, Spectrochim. Acta 37B, 273 (1982)
- 6 Proc. RSV Colloquium Herrsching am Ammersee, Editor H. Ritzl (1981)
- 7 S. El Alfy, Dissertation, Universität Dortmund (1978)
- 8 E.B.M. Steers, R.J. Fielding, JAAS 2, 239 (1987)
- 9 D.C. McDonald, Spectrochim. Acta 37 B, 747 (1982)
- 10 W. Grimm, 12. Spektrometertagung, Salzburg 1978
- 11 H.-M. Lüscho, Proc. RSV Colloquium Herrsching am Ammersee, Editor H. Ritzl (1981)
- 12 K. Laqua, J.B. Ko, 14. Spektrometertagung St. Gallen (1982)
- 13 J.B. Ko, Spectrochim. Acta 39 B, 1405 (1984)
- 14 M. Dogan, K. Laqua, H. Massmann, Spectrochim. Acta 27 B, 65 (1972)
- 15 K. Laqua, J.B. Ko, Analytiktreffen 1982 Atomspektroskopie, Wiss. Beiträge d. Karl-Marx-Universität Leipzig, S. 142 (1983)
- 16 J.B. Ko, K. Laqua, (1982) Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Atlantic City, USA
- 17 J.B. Ko, K. Laqua, CSI XVIII, Grenoble, Abstracts II, 534 (1975)
- 18 J.B. Ko, K. Laqua, 12. Spektrometertagung Salzburg (1979)
- 19 B. Thelin, Appl. Spectrosc. 35, 302 (1981)

- 20 R. M. Lowe, Spectrochim. Acta 31 B, 257 (1976)
21 K.H. Koch, Spectrochim. Acta 39 B, 9 (1984)
22 N. Jakubowsky, D. Stüwer, G. Tölg, Int.J.Mass Spectrom.Ion
Proc. 71, 183 (1986)
23 H.H. Jäger, Anal. Chim. Acta 58, 57 (1972)
24 H.H. Jäger, Anal. Chim. Acta 71, 43 (1974)
25 P.W.J.M. Boumans, Proc. CSI XVI, S. 193, Heidelberg (1971)
26 J.E. Greene, J.M. Whelan, J. Appl. Phys. 44, 6,2505 (1973)
27 H.W. Radmacher, M.C. De Swardt, Spectrochim. Acta 30 B, 353
(1975)
28 A.Butterworth, British Steel Corp. Report No Tech/552/1975
29 A. Butterworth, H. Hughes, Proc. CSI XXI, 284, S. 11,
Cambridge (1979)
30 P. Mitchell, Proc. CSI XX, S. 33, Praha (1977)
31 B. Vandorpe, J. Durr, Proc. CSI XXI, 345, S. 52, Cambridge (1979)
32 K. Naganuma, M. Kubota, J. Kashima, Anal. Chim. Acta 98, 77
(1978)
33 M. Dogan, Spectrochim. Acta 36 B, 103 (1981)
34 K.H. Koch, M. Kretschmer, D. Grunenberg, Arch.Eisenhüttenwes.
54, 395 (1983)
35 K. Wagatsuma, K. Hirokawa, An.Chem. 56, 2024 (1984)
36 K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Anal.Chem. 56, 2732 (1984)
37 K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Anal.Chem. 56, 908 (1984)
38 R. A.Kruger, Ph.D. Dissertation (Thesis), Universität von
Pretoria, Süd Afrika
39 R.A. Kruger, L.R.P. Butler, C.J. Liebenberg, R.G. Böhmer,
Analyst 102, 949 (1977)
40 S. El Alfy, K. Laqua, H. Massmann, Z. Anal. Chem. 263 (1973)
41 N. Jakubowsky, D. Stüwer, W. Vieth, Anal.Chem. 59, 1825 (1987)
42 J. Czakow, Proc. CSI XX, S. 30, Praha (1977)
43 H. Bubert, W.-D. Hagenah, K. Laqua, Proc. CSI XX, S. 28, Praha
(1977)
44 M.E. Ropert, Méthodes Physiques d'Analyse 7, 239 (1971)
45 H. Bubert, W.-D. Hagenah, Spektrochim.Acta 36B, 489 (1981)
46 I. B. Brenner, K. Laqua, J.of Anal.At.Spectrometry 2, 623 (1987)
47 H. Mai, H. Scholze, Spectrochim. Acta 41 B, 797 (1986)
48 H. Mai, H. Scholze, Spectrochim. Acta 42 B, 1187 (1987)
49 H. Schneider, H. Schumann, Report KFK 2009 Kernforschungszentrum
Karlsruhe (1974)
50 R. Berneron, CSI XVIII, Grenoble (1975)
51 R. Berneron, J.C. Charbonnier, Surface and Interface Analysis 3,
138 (1981)
52 R. Berneron, Spectrochim. Acta 33 B, 665 (1978)
53 A. Quentmeier, K. Laqua, in K.H. Koch und H. Massmann,
Herausgeber, "13.Spektrometertagung" 1980, S. 37,
Walter de Gruyter & Co, Berlin, New York (1981)
54 K. Laqua, A. Quentmeier, D. Demény, Proc. X. Jubilee National
Conference on Atomic Spectroscopy with International Participation,
Veliko Turnovo, Bulgaria (1982)
55 A. Bengtson, Spectrochim. Acta 40 B, 631 (1985)
56 K.H. Koch, D. Sommer, D. Grunenberg, Mikrochimica Acta [Wien],
Suppl.11,---(1985)
57 D. Grunenberg, D. Sommer, K.H. Koch, Fresenius Z.Anal.Chem.
319, 665 (1984)
58 K.H. Koch, D. Sommer, D. Grunenberg, Radex Rundschau,
Heft 3/4, 437 (1984) (Vortrag auf der 15. Spektrometertagung
in Villach am 30.5 1984)
59 A. Naoumidis, H. Beske, H. Nickel, H.A. Schulze, Fresenius
Z.Anal.Chem. 329, 278 (1987)

- g 60 H. Grübmeier, E. Gyarmati, S.Mantl, M. Mazurkiewicz, A. Naoumidis, X. Qui, Fresenius Z.Anal.Chem. 329, 278 (1987)
- 61 K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Surface and Interface Analysis 6, 167 (1984)
- 62 K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Anal.Chem. 58, 1112 (1986)
- 63 K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Anal.Chem. 56, 412 (1984)
- 64 K. Wagatsuma, K. Hirokawa, Surface and Interface Analysis 8, 37 (1986)
- 65 N. Jakubowsky, D. Stüwer, W. Vieth, Fresenius Z.Anal.Chem. 331, 145 (1988)
- 66 W.W. Harrison, B.L. Bentz, Progr.analyt.Spectrosc. 11, 55 (1988)
- 67 J. Czakow, J. Glinski, Euranalysis II, Budapest (1975)
- 68 J. Czakow, Chemia Analitycna 32, 531 (1987)
- 69 J.B. Ko, Y. Chen, K.Laqua, Colloquium Spectroscopicum Internationale XXIV Garmisch-Partenkirchen 1985
- 70 R.A Kruger, R.A. Bombelka, K. Laqua, Spectrochim. Acta 35 B, 581 (1980)
- 71 J.B. Ko, K. Laqua in K.H. Koch und H. Massmann, Herausgeber, "13.Spektrometertagung" 1980, S. 51, Walter de Gruyter & Co, Berlin, New York (1981)
- 72 R.A.Kruger, R.A. Bombelka, K. Laqua, Spectrochim. Acta 35 B, 589 (1980)
- 73 Private Mitteilung J.B. Ko
- 74 R. M. Lowe, Spectrochim. Acta 31 B, 257 (1976)
- 75 D.S. Gough, Anal.Chem. 48, 1928 (1976)
- 76 D.S. Gough, J.V. Sullivan, Analyst 103, 887 (1978)
- 77 P.E. Walters, H.G.C. Human, Spectrochim. Acta 36, 585 (1983)
- 78 H. Oechsner, Topics in Current Physics 37, 63 (1984)
- 79 F. Leis, J.A.C. Broekaert, K.Laqua, Spectrochim. Acta 42 B, 1169 (1987)
- 80 F. Leis, J.A.C. Broekaert, K. Laqua, CSI XXIV, Garmisch-Partenkirchen, Book of Abstracts 4, 640 (1985)
- 81 R. Klockenkämper, K. Laqua, M. Dogan, Spectrochim. Acta 35 B, 527 (1980)
- 82 I. Kenawy, K. Laqua, H. Waechter, CSI XXI Cambridge Book of Abstracts (1979)
- 83 H. Bubert, W.-D. Hagenah, K. Laqua, Spektrochim.Acta 34B, 19 (1979)
- 84 J.M. Brackett, T.J. Vickers, Spectrochim.Acta 38B, 979 (1983)
- 85 J.M. Brackett, T.J. Vickers, Spectrochim.Acta 39B, 837 (1984)
- 86 M. Dogan, Proc. CSI XVIII, S. 537, Grenoble (1975)
- 87 L.R.P. Butler, K. Laqua, W.-D. Hagenah, K. Kröger, Proc. CSI XVIII, S. 552 Firenze (1973)
- 88 A. Walsh, Pure Appl.Chem. 23, 1 (1970)
- 89 L.R.P. Butler, K. Kröger, C.D. West,Spectrochim.Acta 30B, 489 (1975)
- 90 H.G.C. Human, N.P. Ferreira, R.A. Kruger, L.R.P. Butler, Analyst 103, 469 (1978)
- 91 H.G.C. Human, J.A. Strauss, L.R.P. Butler, Spectrochim.Acta 35B, 207 (1980)
- 92 H. Bubert, Spectrochim. Acta 39 B, 1377 (1984)
- 93 B.W. Smith, N. Omenetto, J.D. Winefordner, Spectrochim. Acta 39 B, 1389 (1984)
- 94 H. Falk, Spectrochim. Acta 33 B, 437 (1977)

- 95 H. Falk, E. Hoffmann, Ch. Lüdke, Spectrochim. Acta 36 B, 767 (1981)
- 96 H. Falk, E. Hoffmann, Ch. Lüdke, Spectrochim. Acta 39 B, 283 (1981)
- 97 J.A.C. Broekaert, R. Klockenkämperm, J.B. Ko, Fresenius Z.Anal. Chem. 316, 256 (1983)
- 98 H. Falk, E. Hoffmann, Ch. Lüdke, J.M. Ottaway, D. Littlejohn, Analyst 111, 285
- 99 H. Falk, E. Hoffmann, Ch. Lüdke, K.P. Schmidt, Spectrochim. Acta 41 B, 853 (1986)
- 100 S. Caroli Prog.analyt.atom.Spectrosc. 6, 253 (1983)
- 101 S. Caroli, Herausgeber, "Improved Hollow Cathode Lamps for Atomic Spectroscopy", Ellis Horwood Ltd. Chichester, England, 1985
- 102 U. Haisch, K. Laqua, W.-D. Hagenah, H. Waechter, Fresenius Z.Anal.Chem. 316, 157 (1983)

SPEKTRALANALYTIK IN DER PTB

W. Richter

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig

Die Atom- und Molekülspektrometrie gehören zu den leistungsfähigsten Meßmethoden für die Ermittlung der stofflichen Zusammensetzung von Materieproben. In der PTB werden sie in mehreren Varianten eingesetzt, um die zahlreichen und verschiedenartigen materialanalytischen Fragen, die in den über hundert physikalisch-technischen Laboratorien auftreten, erfolgreich bearbeiten zu können. Darüber hinaus dient besonders die Infrarotspektrometrie auch zur Charakterisierung von Materialien anhand ihrer spektralen Eigenschaften für bestimmte Verwendungszwecke. Auch zur Klärung von Molekülstrukturproblemen im Zusammenhang mit analytischen Aufgaben können spektrometrische Verfahren wertvolle Beiträge liefern. Seit kurzem hat die Spektralanalytik auch in das gesetzliche Meßwesen Eingang gefunden. Meßgeräte zur Bestimmung der Schadstoffkonzentration in Kraftfahrzeugabgasen arbeiten vielfach nach infrarotspektrometrischen Prinzipien. Bauartprüfungen solcher Meßgeräte zur Eichung gehören zu den Aufgaben der PTB. In diesem erweiterten Sinn soll Spektralanalytik in der PTB im folgenden verstanden werden.

Für die Durchführung der spektralanalytischen Untersuchungen ist das chemische Laboratorium zuständig. Es kann sich bei seiner Arbeit auf die Grundlagen der Spektrometrie stützen, die in den PTB-Laboratorien für Radiometrie, Spektrometrie und Colorimetrie erarbeitet werden.

Wegen der Vielfalt der Probleme, die an das chemische Labor herangetragen werden, ist eine große Bandbreite sowohl im Spektralbereich als auch bei den Verfahren erforderlich. Hauptsächlich werden die folgenden spektrometrischen Techniken verwendet:

- Atomabsorptionsspektrometrie (AAS),
- Atomemissionsspektrometrie (AES),
- Infrarotspektrometrie,
- Raman-Spektrometrie.

Die ersten beiden Verfahren dienen der Elementanalyse. Die Infrarot- und Raman-Spektrometrie werden überwiegend für die Untersuchung von Analysenproben eingesetzt, bei denen nach der Zusammensetzung aus größeren Einheiten, wie z.B. Molekülen, komplexen Ionen, Kristallphasen, gefragt ist.

1. Atomabsorptionsspektrometrie

Hierfür steht ein Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer 503 mit einer Graphitrohrküvette als Alternative zur Gasflamme zur Verfügung. Dieses Gerät ist das "Arbeitspferd" des Labors; denn der größte Teil der analytischen Untersuchungen der letzten fünfzehn Jahre wurde mit ihm durchgeführt. Folgende Analysenbeispiele aus der letzten Zeit stellen eine kleine Auswahl dar, die auch die Verschiedenartigkeit der Fragestellungen erkennen läßt:

- Präzisionsanalyse von Beryllium zur Ermittlung der Elektronendichte für die Verwendung des Materials zur Anfertigung eines Röntgen-Kleinwinkel-Normals,
- Reinheitsbestimmung von Gold und Platin als Temperatur-Fixpunktmaterialien. (Der Erstarrungspunkt von Gold ist ein primärer Fixpunkt der internationalen praktischen Temperaturskala, der von Platin ist ein sekundärer Fixpunkt),
- Spurenanalyse von Germanium-Kupfer-Legierungen als Widerstandsmaterialien, insbesondere im Hinblick auf Eisen, Nickel, Kobalt und Chrom,
- Analyse von Flugaschen von Kohlekraftwerken auf die toxischen Elemente Blei, Cadmium und Zink im Rahmen und in Ergänzung einer Untersuchung über den radioaktiven Ausstoß von Kohlekraftwerken,
- Werkstoffkontrolle für die PTB-Hauptwerkstatt,
- Analyse von Galvanikabfällen und anderen Abfallstoffen für die Entsorgung,
- Analyse von Materialien, die bei Neutronenbestrahlungsexperimenten im Forschungs- und Meßreaktor der PTB verwendet werden, im Hinblick auf Bestandteile, die Radionuklide bilden können.

In Tabelle 1 sind als Beispiel einige Ergebnisse der Analyse von Flugaschen aus Kohlekraftwerken aufgeführt /1/. Hervorzuheben ist die starke Abhängigkeit der Konzentration der toxischen Elemente von der Art der Feuerung. Bei Kesseln mit Schmelzfeuerung findet eine Anreicherung an der Oberfläche der glasartigen Partikeln statt. Dadurch liegt hier der Massenanteil der toxischen Elemente deutlich höher als bei Kesseln mit trockenem Ascheabzug.

Tabelle 1: Analyse von Flugaschen aus Kohlekraftwerken

Kessel- anlage (Ifd.Nr.)	Kessel- typ	Massenanteil in mg/g		
		Pb	Zn	Cd
1	T	0,35	0,36	0,018
2	T	0,60	0,53	0,019
3	T	0,65	0,44	0,014
4	S	5,7	9,4	0,11
5	S	8,2	6,5	0,10
6	S	4,7	5,1	0,18

T: trockener Ascheabzug; S: Schmelzfeuerung

Die meisten Bestimmungen werden mit der Flammentechnik durchgeführt. Wenn Spuren in kleinen Probenmengen gemessen werden sollen, wird die Graphitrohrtechnik eingesetzt. In manchen Fällen, z.B. bei den Platinanalysen, ist es erforderlich, Extraktionsverfahren anzuwenden, um die in geringer Konzentration zu bestimmenden Elemente von der störenden Grundmatrix abzutrennen.

2. Atomemissionsspektrometrie

Die meßtechnische Ausrüstung umfaßt einen 3,4 m-Ebert-Spektrographen (Jarrell-Ash), der auch als Spektrometer verwendet werden kann, mit einer Glimmentladungslampe (Spectruma) sowie Bogen- und Funkenanregungsgeräte älterer Bauart. Überwiegend wird die photographische Registrierung verwendet, da sie als Vielkanal-Breitband-Verfahren bezüglich Effizienz (und in manchen Fällen auch Empfindlichkeit) noch immer unübertroffen ist.

Bisher diente die AES im chemischen Labor der PTB hauptsächlich zur Übersichtsanalyse. Gegenwärtig wird sie unter Verwendung der Glimmentladungslampe zu einer eigenständigen leistungsfähigen Analysenmethode ausgebaut. Darüber wird in dem Beitrag von D. Schiel ausführlicher berichtet.

In Kürze wird zusätzlich ein Emissionsspektrometer mit ICP-Anregung zur Verfügung stehen. Es ist zu erwarten, daß künftig der größte Teil der analytischen Arbeiten des Labors mit diesem Gerät durchgeführt wird.

3. Infrarotspektrometrie

Die Infrarotspektrometrie ist wegen ihrer breiten Anwendbarkeit eine besonders wichtige Materialuntersuchungsmethode für die Belange der PTB. Neben der AES ist sie die älteste spektrometrische Methode, die im chemischen Labor der PTB verwendet wurde. Bereits Mitte der fünfziger Jahre stand eines der ersten großen kommerziellen Infrarotspektrometer, ein Unicam SP 100, im chemischen Labor. Mit diesem Gerät wurde die damals einsetzende stürmische Entwicklung der Infrarotspektrometrie zu einer außerordentlich leistungsfähigen Materialanalysemethode mitvollzogen.

Die gerätetechnische Ausrüstung besteht gegenwärtig aus einem Gitterspektrometer Perkin-Elmer 883, einem Fourier-Spektrometer Digilab FTS-14 E und einem weiteren Interferometer desselben Herstellers, das zusammen mit einem Rechner HP-330 für die Spektrometrie im extremen Ferninfrarotbereich eingesetzt wird. Insgesamt kann damit der Spektralbereich von $0,7 \mu\text{m}$ bis 2 mm Wellenlänge, also von der Grenze zum Sichtbaren bis in das Mikrowellengebiet hinein, überdeckt werden.

An vier sehr unterschiedlichen Beispielen soll der Einsatz der Infrarotspektrometrie für die Materialanalyse in der PTB erläutert werden.

3.1 Bestimmung von Kohlenstoff und Sauerstoff in hochreinen Silicium-Einkristallen

Für die Neubestimmung der Avogadro-Konstante N_A , an der im Rahmen eines Forschungsvorhabens in der PTB gearbeitet wird, müssen die Konzentrationen der Restverunreinigungen, hauptsächlich Kohlenstoff und Sauerstoff, des als Arbeitsstoff verwendeten hochreinen einkristallinen Siliciums ermittelt werden. Hierfür wird das Infrarotabsorptionsverfahren verwendet. Zuvor sei das PTB-Verfahren zur Messung von N_A kurz beschrieben /2/:

Im Prinzip werden die Atome in einem Siliciumeinkristall gezählt, indem das Molvolumen durch das Atomvolumen dividiert wird:

$$N_A = \frac{\bar{M} / \rho}{V_0/n} = \frac{\text{Molvolumen}}{\text{Atomvolumen}} . \quad (1)$$

Darin bedeutet \bar{M} die mittlere molare Masse, ρ die Dichte, V_0 das Volumen der Elementarzelle und n die Zahl der Atome darin ($n = 8$). Silicium wurde gewählt, weil es in großen, hochreinen und weitgehend fehlerfreien Einkristallen aus der Halbleiterindustrie verfügbar ist und die erforderlichen mechanischen Eigenschaften besitzt. Der Nachteil, daß natürliches Silicium als Isotopengemisch vorliegt, wurde dabei in Kauf genommen. \bar{M} kann nicht in der PTB gemessen werden. Diesen Wert liefert das Zentralbüro für Kernmessungen in Geel, Belgien. ρ wird mit einer speziellen, hochgenauen hydrostatischen Waage gemessen. V_0 erhält man aus dem mit einem Röntgen-Verschiebeinterferometer gemessenen Abstand d_{220} der 220-Netzebenen des Kristalls nach

$$V_0 = 8(\sqrt{2} d_{220})^3 . \quad (2)$$

Der Zähler von Gl. (1) läßt sich beim gegenwärtigen Stand auf 10^{-6} genau messen, der Nenner auf 10^{-7} , so daß die resultierende relative Meßunsicherheit von N_A bei 10^{-6} zu erwarten ist.

Die Reinheitsuntersuchung ist für die Messung des Netzebenenabstands wichtig, da dieser von Verunreinigungen im Silicium beeinflusst wird. Die wichtigsten Restverunreinigungen, die zonengezogenes Silicium noch enthält, sind Kohlenstoff und Sauerstoff. Kohlenstoff, der auf Gitterplätzen eingebaut wird, kontrahiert das Gitter; Sauerstoff befindet sich auf Zwischengitterplätzen und dehnt das Gitter. Um diese Einflüsse quantitativ erfassen und die Messungen des Gitterparameters auf völlig reines Silicium extrapolieren zu können, müssen die Konzentrationen möglichst genau gemessen werden. Dies geschieht mit Hilfe der Infrarotabsorption der lokalen Si-C- und Si-O-Oszillatoren. Bild 1 zeigt das Absorptionsspektrum von Silicium mit den bei Anwesenheit von Kohlenstoff und Sauerstoff zusätzlich auftretenden Absorptionsbanden. Die Konzentrationen

erhält man aus den Absorptionskoeffizienten dieser Streckschwingungen im Siliciumgitter mit in der Literatur verfügbaren Kalibrierfaktoren, die mit aufwendigen Verfahren (z.B. Photonenaktivierungsanalyse /3/) ermittelt worden sind.

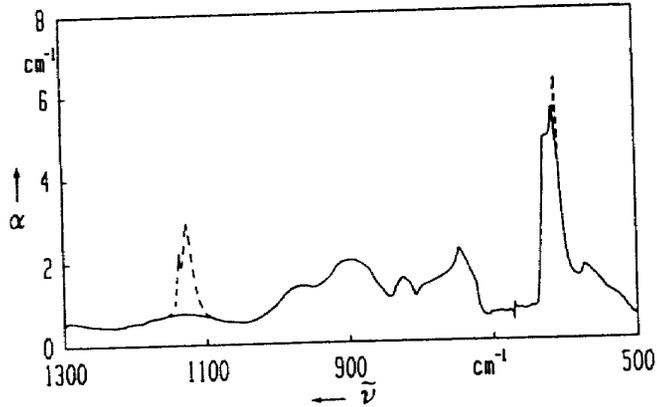


Bild 1. Absorptionsspektrum des Siliciums (α Absorptionskoeffizient). Die gestrichelt eingezeichneten Absorptionsbanden treten bei Konzentrationen von Sauerstoff und Kohlenstoff oberhalb 10^{17} cm^{-3} auf (Atomanteil > 5 ppm).

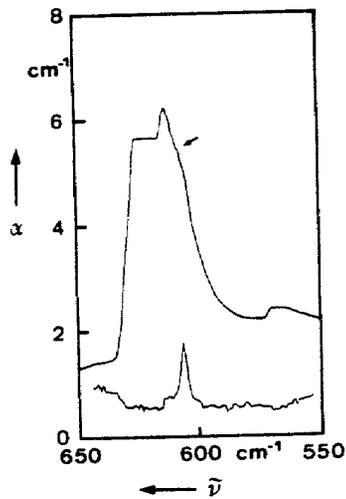


Bild 2. Absorptionsspektrum von Silicium (α Absorptionskoeffizient) mit einer geringen Kohlenstoff-Konzentration, Umgebung der Zwei-Phononen-Gitterabsorption (obere Kurve). Die untere Kurve zeigt das 10-fach gedehnte Absorptionsspektrum der isolierten Si-C-Schwingung nach Subtraktion des Spektrums von Reinstsilicium.

Die Absorptionsmessungen werden an beidseitig polierten Siliciumscheiben von zwei bis drei Millimeter Dicke bei 77 K im Transmissionsverfahren vorgenommen. Die Absorptionsbande der Verunreinigung ergibt sich als Differenz aus dem Absorptionsspektrum der Probe und dem einer als verunreinigungsfrei angenommenen Referenzprobe. Bei der Kohlenstoffbestimmung kommt erschwerend hinzu, daß die Si-C-Streckschwingung auf der Zweiphononen-Bande des Siliciumgitters aufsitzt (s. Bild 1). Bild 2 zeigt das Absorptionsspektrum der Si-C-Schwingung als Ergebnis einer solchen Differenzbildung (Konzentration: $5,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

Die Methode basiert auf dem genormten Verfahren DIN 50438 Teil 1 und 2, mit dem die Anforderungen der Halbleiterindustrie abgedeckt werden. Für die Bestimmung der Avogadro-Konstante müssen jedoch überwiegend Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze des genormten Verfahrens von $5 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^3$, entsprechend einem Atomanteil von 10^{-7} , gemessen werden. Durch Einsatz des Fourier-Spektrometers, optimale Anpassung des Detektors (HgCdTe, 77 K), des Vorverstärkers und der optischen und elektrischen Filter an die Meßaufgabe sowie weitgehende Unterdrückung von Drifterscheinungen durch alternierende Messung der Probe und Referenzprobe im selben optischen Strahlengang konnte die Nachweisgrenze für das schwierigere der beiden Meßprobleme, die Kohlenstoffbestimmung, auf $6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, entsprechend einem Atomanteil von 10^{-8} , gesenkt werden. Bei der Messung des Sauerstoffanteils ist bei Kühlung der Probe auf 4,2 K eine Nachweisgrenze von 10^{-9} erreichbar. Damit ist diese Analysetechnik mit den besten atomspektrometrischen Verfahren vergleichbar. Die Meßunsicherheit beträgt $\pm(0,1 \cdot c + 0,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3})$ bei Kohlenstoff und $\pm(0,1 \cdot c + 0,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3})$ bei Sauerstoff (c Konzentration in cm^{-3}).

3.2 Absorptionsmessungen im Ferninfrarotbereich

Diese Meßaufgabe führt an die langwellige Grenze der Infrarotspektrometrie bis in das Mikrowellengebiet hinein. Hier steht nicht die Zusammensetzung eines Materials, sondern die Ermittlung spektraler Stoffeigenschaften für hochfrequenztechnische Anwendungsfälle im Vordergrund. Die Ferninfrarotspektrometrie, die etwa den Frequenzbereich von 200 cm^{-1} bis 3 cm^{-1} (6 THz bis 90 GHz) umfaßt, kann für die Hoch- und Höchstfrequenztechnik wichtige Stoffdaten bereitstellen, die mit mikrowellentechnischen Mitteln nur schwer zu erhalten sind. Hierzu gehören dielektrische Verlustfaktoren in dem genannten Spektralbereich.

Dielektrische Verlustmessungen im Mikrowellengebiet (d.h. unterhalb von 300 GHz) und im Ferninfrarotbereich ergänzen sich zu einem Gesamtbild über die molekularen Relaxations- und Resonanzprozesse in flüssigen und festen Stoffen und ermöglichen dadurch die gezielte Auswahl geeigneter Materialien für Hochfrequenzbauteile. Außerdem lassen sich daraus wertvolle Informationen über die Molekülstruktur und -dynamik gewinnen.

Für verlustarme Stoffe - um solche handelt es sich im folgenden - erhält man den dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ aus dem Absorptionskoeffizienten gemäß:

$$\tan \delta(\tilde{\nu}) = \alpha(\tilde{\nu}) / (2\pi n \tilde{\nu}) . \quad (3)$$

n ist die Brechzahl.

Den Meßaufbau zeigt Bild 3.

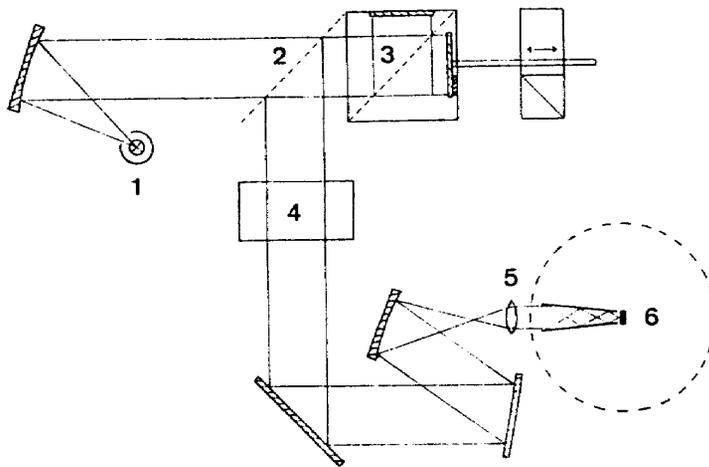


Bild 3. Schematische Darstellung des polarisierenden Michelson-Interferometers für den Ferninfrarotbereich. 1 Hg-Lampe, 2 Polarisationsgitter, 3 Strahlteiler, 4 Probe, 5 TPX-Linse, 6 Ge-Bolometer in He-Kryostat (4,2 K).

Dafür wurde ein kommerzielles Fourier-Spektrometer (Digilab FTS-14) umgebaut. Die wichtigsten Änderungen gegenüber dem Originalgerät sind:

1. Ersatz der üblicherweise im Ferninfrarot verwendeten Folienstrahlteiler durch ein System von zwei Drahtgittern mit einer Gitterkonstante von $25 \mu\text{m}$, die parallel zueinander stehen und deren Drähte in Projektion einen Winkel von 45° bilden. Diese Anordnung stellt ein vereinfachtes Martin-Puplett-Interferometer dar /4/. Der Vorteil dieses Konzepts ist die über das gesamte Ferninfrarot von der Frequenz nahezu unabhängige Effizienz der Strahlteilung. Ein Nachteil ist der hohe Polarisationsgrad der das Interferometer verlassenden Strahlung und der Verlust der Hälfte der eingestrahnten Strahlungsleistung.
2. Aufstellung der Probe im parallelen Strahlenbereich direkt hinter dem Interferometer statt im Fokusbereich im Probenraum. Damit werden Messungen mit großen Durchstrahlungsweglängen ermöglicht, wie sie bei verlustarmen Stoffen erforderlich sind.
3. Ersatz des Standard-TGS-Detektors durch ein hochempfindliches, mit flüssigem Helium gekühltes Germaniumbolometer.

Der mit dieser Anordnung zugängliche Spektralbereich erstreckt sich von etwa 5 cm^{-1} bis 100 cm^{-1} , wie Bild 4 am Beispiel des H_2O -Transmissionsspektrums zeigt. Er wird auf beiden Seiten durch die spektrale Empfindlichkeitskurve des Detektors begrenzt, reicht aber für den vorgesehenen Zweck aus.

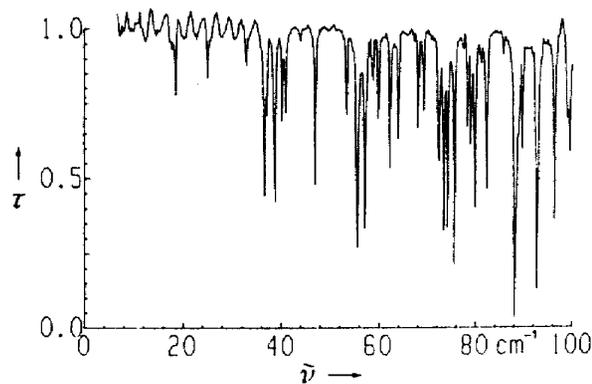


Bild 4. Transmissionsspektrum von Wasserdampf im Ferninfrarotbereich (τ Transmissionsgrad). Die Wellenstruktur bei niedriger Frequenz rührt von nicht vollständig kompensierten Fensterinterferenzen der Küvette her. Spektrale Auflösung: $0,5 \text{ cm}^{-1}$, 20 Interferogramme gemittelt, entsprechend 2 min Meßzeit insgesamt.

Der Meßplatz wurde bisher hauptsächlich für Absorptionsmessungen an festen und flüssigen Stoffen, die als dielektrische Referenzmaterialien vorgesehen sind, eingesetzt. In einem internationalen Programm, an dem Staatsinstitute, Universitäten und Industrieunternehmen beteiligt sind, soll ein System von dielektrischen Referenzmaterialien für den Hoch- und Höchstfrequenzbereich geschaffen werden, das der Industrie als Kalibriergrundlage ihrer dielektrischen Meßeinrichtungen dienen kann. Bild 5 zeigt Ergebnisse von Absorptionsmessungen an einem in der Mikrowellentechnik häufig verwendetem Material. Durch Vergleiche mit anderen Methoden in der PTB (Kreuz in Bild 5) sowie durch internationale Ringvergleiche werden die Meßergebnisse abgesichert.

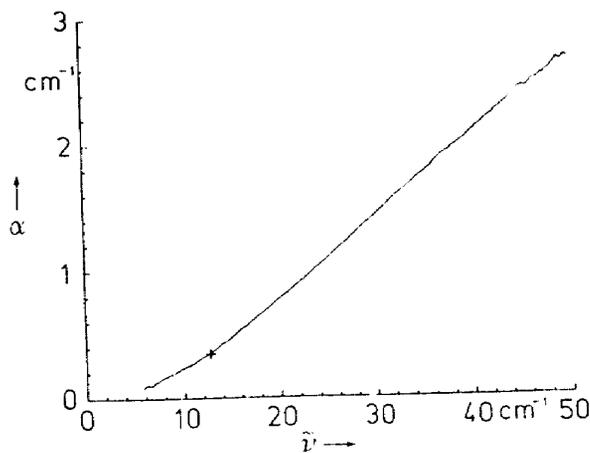


Bild 5. Absorptionskoeffizient von Rexolite im Ferninfrarotbereich. Das Kreuz kennzeichnet eine Festfrequenzmessung bei 393 GHz [5].

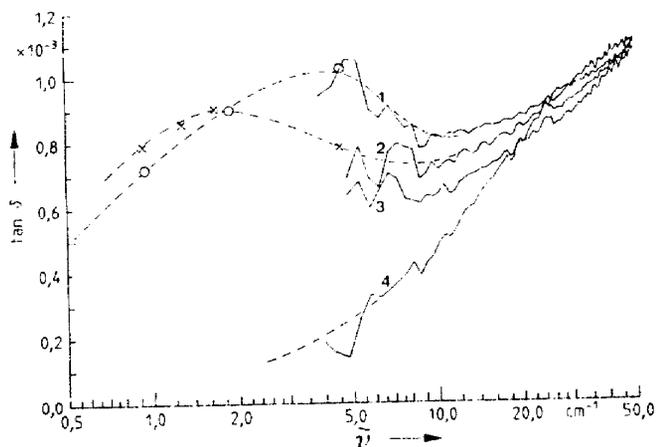


Bild 6. Dielektrischer Verlustfaktor einiger flüssiger Kohlenwasserstoffe im Mikrowellengebiet (Kreise und Kreuze: Messungen mit geführter Strahlung bei festen Frequenzen) und im Ferninfrarotbereich (durchgezogene Kurven: Fourier-spektrometrische Breitbandmessungen). 1 n-Hexan, 2 n-Heptan, 3 n-Octan, 4 Cyclohexan.

Bild 6 zeigt den dielektrischen Verlustfaktor einiger Kohlenwasserstoffe. Bei n-Hexan und n-Heptan ist der Gesamtverlauf zwischen $0,5 \text{ cm}^{-1}$ (15 GHz) und 50 cm^{-1} ($1,5 \text{ THz}$) aus Mikrowellenmessungen bei festen Frequenzen und Fourier-spektrometrischen Breitbandmessungen zusammengesetzt. Man erkennt gute Übereinstimmung an der Nahtstelle bei 5 cm^{-1} (150 GHz). Bemerkenswert ist, daß beide Kurven ein Maximum zeigen. Beim n-Hexan wird es erst durch Zusammenfügen der beiden Kurvenstücke erkennbar.

Das hohe Rauschen der Fourier-spektrometrischen Messungen an der unteren Frequenzgrenze ergibt sich daraus, daß bei der Umrechnung des primär gemessenen Absorptionskoeffizienten α in den dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ nach Gl. (3) durch die kleine Werte annehmende Wellenzahl $\tilde{\nu}$ dividiert werden muß. Umgekehrt werden dielektrische Verlustmessungen nach diesem Verfahren mit steigender Wellenzahl immer genauer.

Die $\tan \delta$ -Maxima von n-Hexan und n-Heptan beruhen vermutlich auf schwachen permanenten Dipolmomenten, die bei den zahlreichen gewinkelten Formen der Moleküle (gauche-Konformere) dieser Kohlenwasserstoffe zu vermuten sind, da deren Bindungswinkel wegen intramolekularer Wechselwirkungen in geringem Maße vom Tetraederwinkel abweichen. Damit lassen sich die dielektrischen Verlustmaxima auf die intra- und intermolekulare Dynamik in der Flüssigkeit zurückführen. Mit Hilfe einer Korrelationsfunktionsanalyse konnten zwei verschieden schnelle Umorientierungsbewegungen der Moleküle unterschieden werden, deren Mechanismus jedoch noch nicht völlig klar ist /6/.

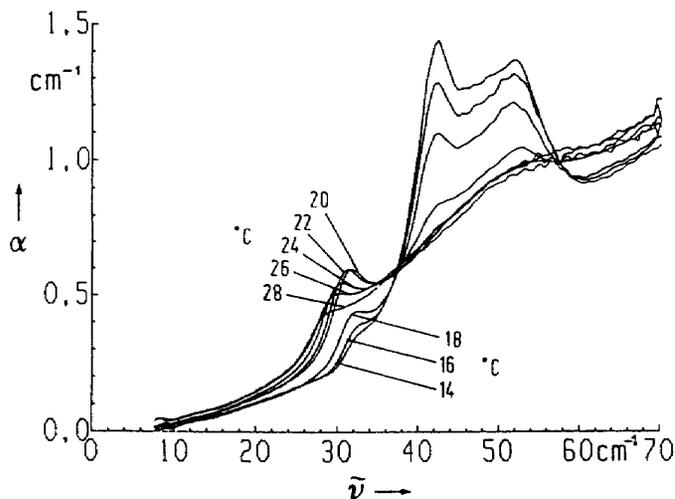


Bild 7. Absorptionskoeffizient von Teflon im Ferninfrarotbereich in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Bild 7 ist der Absorptionskoeffizient von Teflon zwischen 14 °C und 28 °C dargestellt. Die starke Temperaturabhängigkeit beruht auf einer Phasenumwandlung bei 19 °C, bei der sich die Windungszahl der CF₂-Helix in der Einheitszelle der kristallinen Bereiche ändert. Von technischem Interesse ist der Frequenzbereich bis etwa 1 THz, in den noch die Absorptionsbande der "Ziehharmonika"-Schwingung bei 32 cm⁻¹ fällt. Das Erscheinen und Verschwinden dieser Bande bei Temperaturerhöhung in der Umgebung der Raumtemperatur wirkt sich auch noch bei erheblich niedrigeren Frequenzen aus und muß bei der Konstruktion von Mikrowellenbauteilen aus diesem Material berücksichtigt werden.

3.3 Infrarot-Reflexionsspektrometrie

Die Reflexionsspektrometrie im Infrarotbereich ist ein vielseitiges materialanalytisches Hilfsmittel. Man erhält sowohl Angaben über die stoffliche Zusammensetzung als auch Aussagen über die Verwendbarkeit von Materialien in Bereichen der Technik, wo Energieübertragung durch Strahlungsprozesse eine Rolle spielt, z.B. in der Solarenergietechnik. Für den analytischen Einsatz eignet sich besonders der diffuse Anteil der reflektierten Strahlung, da sich in ihm die stoffliche Zusammensetzung in ähnlicher Weise abbildet wie im Transmissionsspektrum durchlässiger Materialien.

Es gibt mehrere Meßanordnungen zur Messung der Reflexionsspektren von Materialien im Infrarotbereich. In der PTB wurde die Methode der integrierenden Kugel ausgewählt. Dieses Verfahren hat zwar den Nachteil, daß wegen der Nichtfokussierbarkeit diffuser Strahlung nur ein geringer Bruchteil der von der Probe reflektierten Strahlung den Detektor erreicht und daher verglichen mit spiegelnden Sammeleinrichtungen lange Meßzeiten erforderlich sind; sein großer Vorteil ist jedoch die prinzipielle Möglichkeit der Absolutmessung von Reflexionsgraden bei weitgehend beliebiger Oberflächenbeschaffenheit. Diese Möglichkeit ist auch von Bedeutung im Zusammenhang mit künftigen Bauartprüfungen von Meßgeräten für die Bestimmung der Inhaltsstoffe landwirtschaftlicher Produkte (z.B. Wasser und Protein in Getreide), die nach dem Prinzip der Nahinfrarotreflexion arbeiten.

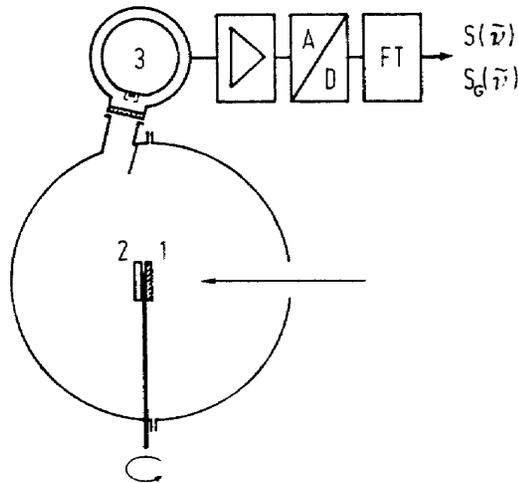


Bild 8. Prinzipieller Aufbau des Infrarot-Kugelreflektometers. Die modulierte Strahlung aus dem Michelson-Interferometer fällt durch die Öffnung in der Kugel (Pfeil) unter einem Winkel von $\approx 10^\circ$ auf die Probe (1), die sich in der Mitte der Kugel an einer drehbaren Haltestange befindet, und wird in die rechte Halbkugel reflektiert. Der Detektor (3), InSb, 77 K, für den Nahinfrarotbereich oder HgCdTe, 77 K, für den Mittelinfrarotbereich, beobachtet einen Teil der diffus reflektierenden Innenfläche der Kugel, den die reflektierte Strahlung nicht direkt erreicht. Ein Goldspiegel (2) mit bekanntem Reflexionsgrad kann rechnergesteuert durch Drehen der Haltestange in Meßposition gebracht werden. Der Reflexionsgrad ergibt sich mit einigen Korrekturen aus dem Verhältnis der Probenmessung $S(\tilde{\nu})$ und der Goldspiegelmessung $S_G(\tilde{\nu})$.

Die grundsätzlichen Schwierigkeiten der Kugelreflektometrie im Infrarotbereich konnten durch Kombination mit der Fourier-Spektrometrie weitgehend überwunden werden. Der in Bild 8 skizzierte Meßaufbau entspricht im Prinzip der Methode II von Taylor /7/. Die Abschattung der Meßfläche, d.h. des vom Detektor beobachteten Teils der Kugelinnenfläche, gegenüber der von der Probe direkt reflektierten Strahlung (diese Abschattung geschieht hier durch die Probe selbst) macht das Verfahren zu einem Absolutmeßverfahren - von einigen Korrekturen abgesehen. Diese Meßanordnung liefert den gerichtet-halbräumlichen Reflexionsgrad bei Einstrahlung unter einem Winkel von etwa 10° .

Eine Kontrolle der Meßrichtigkeit konnte zunächst nur mit spiegelnd reflektierenden Proben vorgenommen werden. Bild 9 zeigt den Verlauf des Reflexionsgrades von beidseitig polierten Scheiben aus Silicium (c) und Germanium (b). Die eingezeichneten Punkte wurden aus den Brechzahlen berechnet /8/. Die gute Übereinstimmung bestätigt die Korrektheit der

Messungen. Beim Germanium ist der Übergang vom halbleitenden (transparenten) in den metallischen Zustand bei etwa 5000 cm^{-1} zu erkennen. Kürzlich durchgeführte Vergleichsmessungen an Pulverpreßlingen mit dem Fundamental-Kugelreflektometer der PTB in einem Überlappungsbereich bei $1 \mu\text{m}$ /9/ haben gezeigt, daß das Infrarot-Kugelreflektometer auch bei diffus reflektierenden Proben richtige Ergebnisse liefert.

Eine weitere Stütze ist ein vor kurzem durchgeführter internationaler Ringvergleich /10/, bei dem die PTB-Ergebnisse gut im mittleren Bereich der Streuung aller Messungen liegen (Bild 10). Die erhebliche Streuung der Meßergebnisse der beteiligten Laboratorien offenbart die Schwierigkeiten spektraler Reflexionsmessungen im Infrarotbereich und zeigt, daß die Meßtechnik noch entwicklungsbedürftig ist.

Ein aktuelles Meßbeispiel gibt Bild 11. Der spektrale Verlauf des Reflexionsgrades zeigt, daß der thermische Solarkollektor im wesentlichen die gewünschten Eigenschaften hat, nämlich niedrigen Reflexionsgrad (hohen Absorptionsgrad) im Spektralbereich der Energieaufnahme (Nahinfrarot und sichtbarer Bereich) und hohen Reflexionsgrad (geringen Emissionsgrad) im Bereich des Strahlungsmaximums bei Arbeitstemperatur.

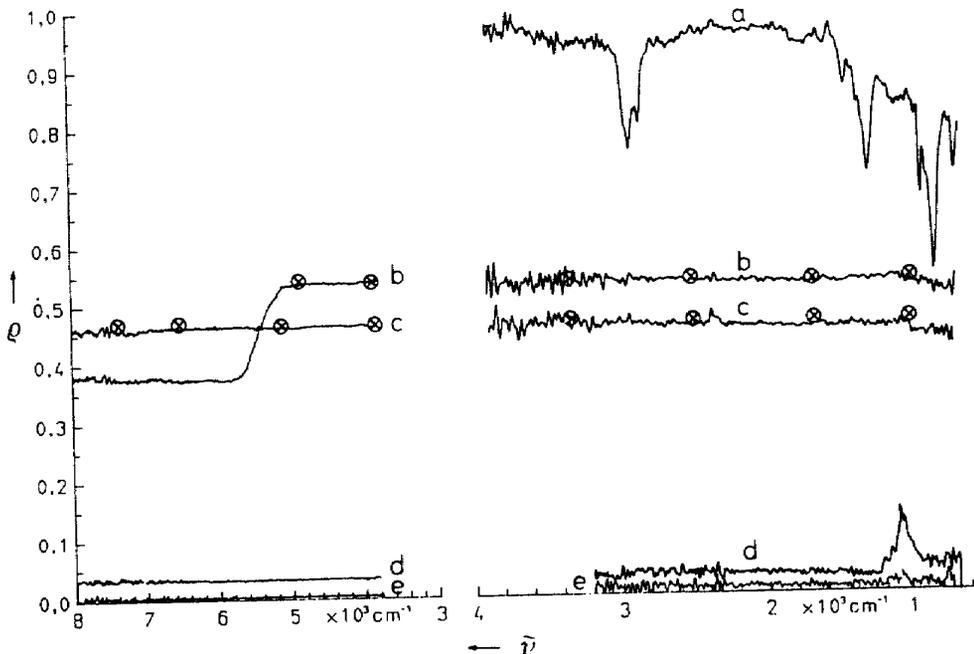


Bild 9. Reflexionsgrad einiger spiegelnd reflektierender und diffus reflektierender Materialien im Nahinfrarotbereich (links) und Mittelinfrarotbereich (rechts). a Schwefel (Pulverpreßling), b Germanium, c Silicium, d schwarzer optischer Lack auf ebener Fläche, e wie d, aber in Hohlkegel.

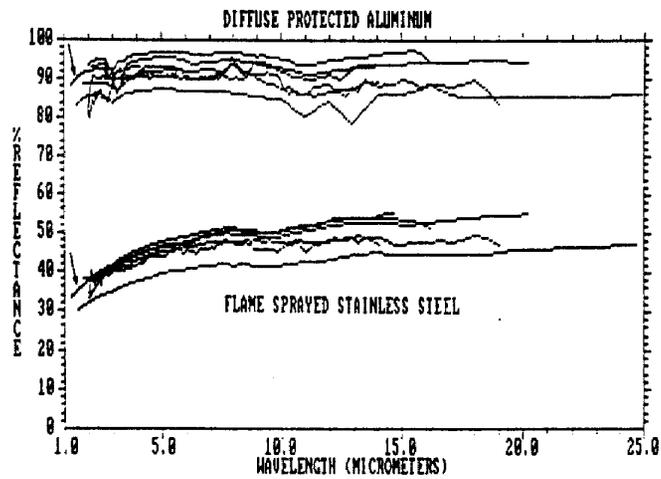


Bild 10. Ergebnisse eines internationalen Ringvergleichs von Reflexionsmessungen an technischen Oberflächen mit verschiedenen Methoden, zwei typische Beispiele ausgewählt /10/. Die Pfeile kennzeichnen die PTB-Messungen.

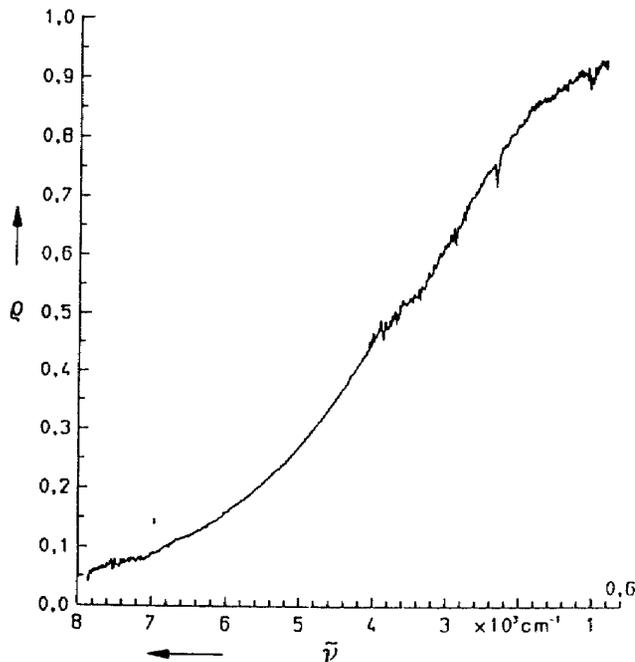


Bild 11. Spektraler Verlauf des Reflexionsgrades eines thermischen Solarkollektormaterials. Meßbereich 8000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} mit InSb-Detektor, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$ -Strahlteiler und Halogenlampe; Meßbereich 4000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} mit HgCdTe-Detektor, Ge/KBr-Strahlteiler und offener Glühwendel als Strahlungsquelle.

Die Bilder 12 bis 15 zeigen chemisch-analytische Anwendungsbeispiele. Eine Lackschicht auf Metall mit strukturierter Oberfläche läßt sich anhand des Reflexionsspektrums leicht als Polyester identifizieren (Bild 12). Die häufig in solchen Fällen angewandte ATR-Technik kommt wegen der Unebenheit der Oberfläche hier nicht in Frage. Ein besonderer Vorteil der Infrarotreflexionsspektrometrie mit einer integrierenden Kugel ist der geringe Aufwand bei der Probenvorbereitung. Die Oberfläche kann nahezu beliebig gestaltet sein; da die Kugel die gesamte reflektierte Strahlung sammelt, geht keine Information verloren. Bild 13 zeigt das Reflexionsspektrum eines Styropor-Bruchstückes. Das Spektrum ist weitgehend identisch mit dem Transmissionsspektrum einer Polystyrol-Folie, lediglich die Parallelfächeninterferenz fehlt. Bild 14 deutet die Verwendbarkeit der Reflexionsspektrometrie im Nahinfrarotbereich für die Analyse von Naturprodukten an.

Wegen der großen Eindringtiefe der Infrarotstrahlung - zumindest bei pulverförmigen Proben - zeichnet sich die Methode auch durch hohe Empfindlichkeit aus. Bild 15 zeigt sehr deutlich den (schwachen) zweiten Oberton der OH-Streckschwingung bei 7200 cm^{-1} der nach dem Ausheizen bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ noch auf SiO_2 verbleibenden OH-Gruppen. Die CH-Bande bei 2900 cm^{-1} im Schwefelspektrum (Kurve a in Bild 9) beruht auf einem aus dem Fabrikationsprozeß stammenden Kohlenwasserstoffrest mit einem Massenanteil (als Hexan) im Schwefel von 0,05 %.

Im Bereich intensiver Gitterschwingungen von Kristallen, die meist im langwelligen Teil des Infrarotbereiches auftreten (oberhalb von etwa $8\text{ }\mu\text{m}$), wird die analytische Aussagekraft der Reflexionsspektren eingeschränkt, da hier entsprechend den Fresnelschen Gesetzen die Erhöhung des regulären Reflexionsgrades an einer Stelle hoher spektraler Absorption als Konkurrenzeffekt auftritt. Kurve d in Bild 9 zeigt bei etwa 1100 cm^{-1} ($9\text{ }\mu\text{m}$) eine solche selektive Reflexionserhöhung in einem sonst schwarzen Material, die auf der intensiven SiO_4 -Tetraederschwingung von Glaspulver beruht, das der schwarzen Farbe zur Mattierung beigemischt ist. Kurve e zeigt den reflexionsmindernden und nivellierenden Einfluß eines Hohlraumes.

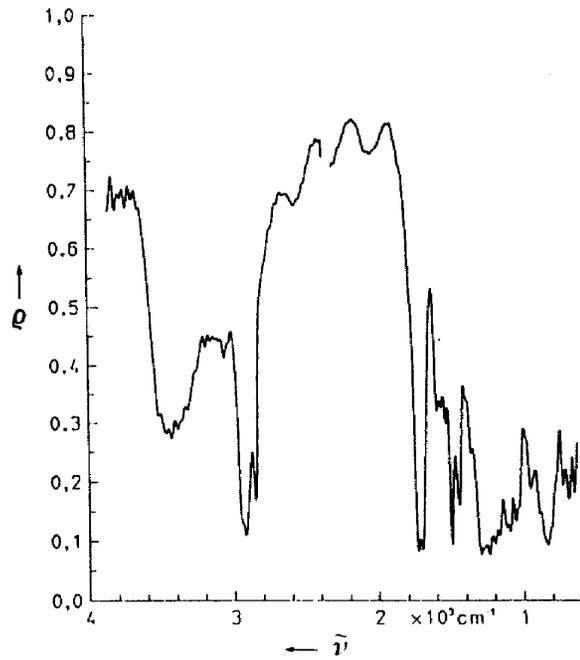


Bild 12. Reflexionsspektrum (ρ Reflexionsgrad) einer Lackschicht auf einer strukturierten Metalloberfläche, identifiziert als Polyestersubstanz.

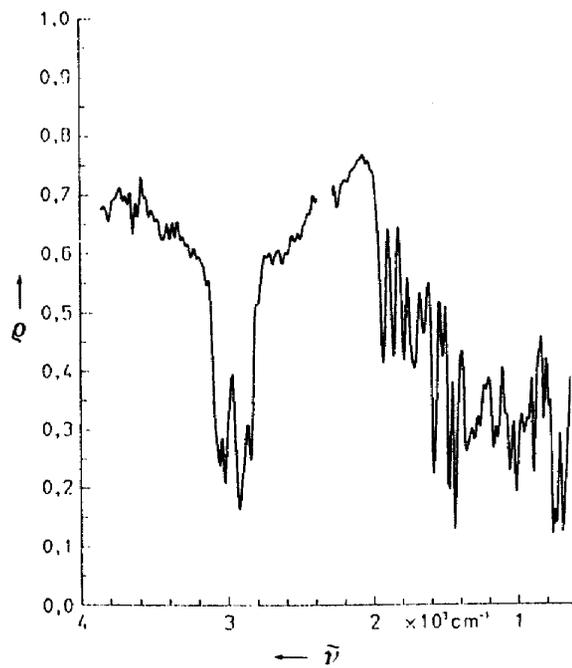


Bild 13. Reflexionsspektrum (ρ Reflexionsgrad) eines Styropor-Bruchstückes.

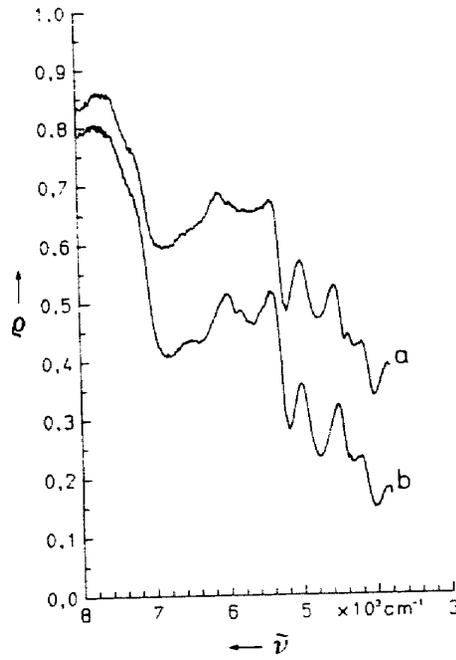


Bild 14. Nahinfrarot-Reflexionsspektrum (ρ Reflexionsgrad) von Fichtenholz (a) und Stärke (Pulverpreßling) als Grundstruktur der Cellulose (b).

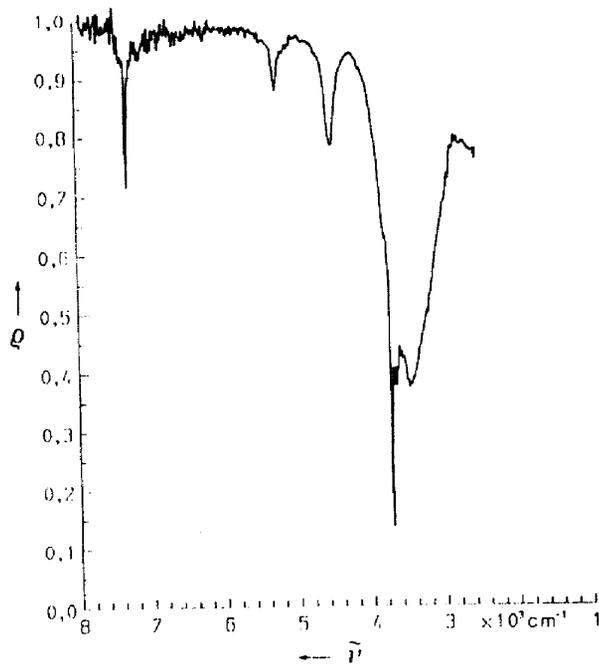


Bild 15. Reflexionsspektrum (ρ Reflexionsgrad) von Siliciumdioxid (Pulverpreßling), das durch Erhitzen auf 800 °C von adsorbiertem Wasser befreit worden war.

3.4 Abgasanalytik mit Hilfe der Infrarotspektrometrie

Die meisten heute gebräuchlichen Meßgeräte zur Kontrolle der gasförmigen Schadstoffemissionen von Kraftfahrzeugen arbeiten nach dem nichtdispersiven Infrarotabsorptionsverfahren. Hierzu gehören Meßgeräte für CO, CO₂, NO und Kohlenwasserstoffe. CO₂ zählt zwar nicht - zumindest z.Zt. noch nicht - zu den Schadstoffen, wird aber zur Verdünnungskontrolle häufig mitgemessen; in einigen Ländern ist die CO₂-Messung obligatorisch. Die Aufgabe der PTB in diesem Zusammenhang ist die Prüfung der Bauarten von Abgasmeßgeräten und deren Zulassung zur Eichung. Bisher unterliegen bei uns nur CO-Meßgeräte der Eichpflicht; in Kürze werden weitere folgen.

Zu den spektralanalytischen Fragen, die bei der Bauartprüfung auftreten, gehören der Druckeinfluß und die direkte und indirekte Querempfindlichkeit gegenüber anderen Abgaskomponenten. Hierin zeigen die verschiedenen meßtechnischen Realisierungsformen des nichtdispersiven Infrarotmeßverfahrens erhebliche Unterschiede. Bild 16 zeigt vier z.Zt. häufig benutzte Grundmeßanordnungen, die sich durch Kombination eines Einstrahl- oder Zweistrahlmeßverfahrens mit einem Breitbanddetektor mit Filter oder einem selektiven Detektor (opto-pneumatischem Detektor) ergeben. Bild 17 zeigt die Lage der Filterkurve eines Breitbanddetektors relativ zur Rotations-Schwingungsbande des zu bestimmenden Gases. Es ist offensichtlich, daß der (direkte) Einfluß anderer als der zu messenden Gaskomponenten ganz entscheidend von der Lage und Halbwertsbreite dieser Filterkurve abhängt.

Die indirekte Querempfindlichkeit beruht auf den zwischenmolekularen Wechselwirkungen, die zu Verbreiterungen der Rotationslinien der Schwingungsbanden der fraglichen Gaskomponente bei Anwesenheit anderer Gaskomponenten führen können, vor allem, wenn letztere in hoher Konzentration vorliegen. Das meist mit mehr als 10 % im Abgas enthaltene CO₂ bewirkt beispielsweise eine erhebliche CO-Linienverbreiterung. Einen noch stärkeren linienverbreiternden Einfluß hat eine Druckerhöhung. Da der Integralabsorptionskoeffizient einer Rotations-Schwingungsbande von molekularen Stößen und Wechselwirkungen weitgehend unabhängig ist, setzt sich eine Linienbreitenänderung in eine Linienhöhenänderung um, und diese bewirkt über den exponentiellen Zusammenhang zwischen dem spektralen Absorptionskoeffizienten und dem Meßeffect eine Änderung (Verfälschung) der Anzeige des Meßgerätes.

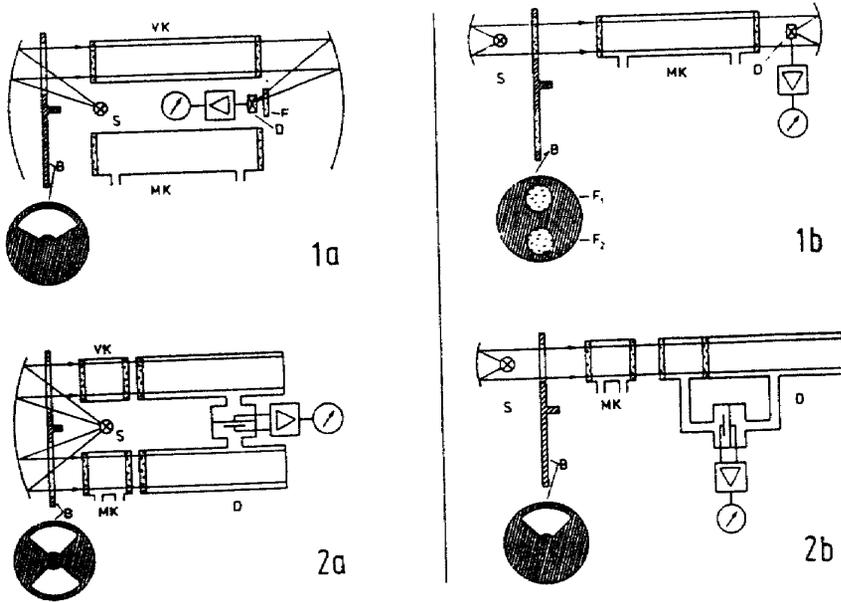


Bild 16. Vier verschiedene Meßanordnungen des nichtdispersiven Infrarotabsorptionsverfahrens der Abgasanalytik. S Strahlungsquelle, MK Meßküvette, VK Vergleichsküvette, B Blendenrad, F₁, F₂, F₃ optische Filter, D Detektor.

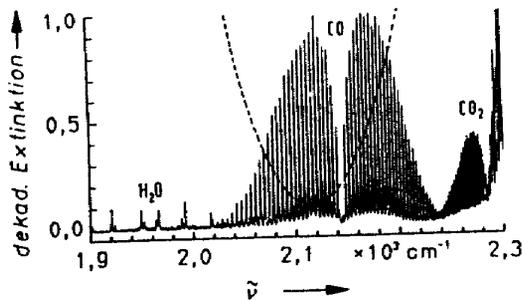


Bild 17. Absorptionsspektrum eines Kraftfahrzeug-Abgases mit eingezeichneter Filterkurve (gestrichelt) eines CO-Meßgerätes.

Wegen der unterschiedlichen funktionalen Abhängigkeit des Meßsignals vom Absorptionskoeffizienten sind der Druckeinfluß und die indirekte Querempfindlichkeit bei den Meßanordnungen in Bild 16 verschieden. Am größten sind die Effekte bei dem Breitband-Detektor-Verfahren, dessen Meßsignal S durch

$$S = \phi_0 \int F(\tilde{\nu}) [1 - \exp(-\epsilon(\tilde{\nu}) c l)] d\tilde{\nu} \quad (4)$$

gegeben ist. Darin bedeuten: ϕ_0 die breitbandig eingestrahlte Leistung der Strahlungsquelle, $F(\tilde{\nu})$ die Filterkurve, $\epsilon(\tilde{\nu})$ den konzentrationsbezogenen Absorptionskoeffizienten, c die Konzentration und l die Länge der Meßküvette. Entsprechende (aber kompliziertere) Funktionen gelten für die Meßverfahren mit selektiven Detektoren. Bei dem Meßprinzip 2 b ist die Beeinflussung durch Druck und Fremdgase am geringsten. Die Kenntnis dieser Einflüsse ist für die Beurteilung der Meßgeräte sehr wichtig, da sie einen erheblichen Teil der durch die Fehlergrenzen der Eichordnung tolerierten Abweichung "verbrauchen" können.

4. Raman-Spektrometrie

Die Raman-Spektrometrie wird in der PTB überwiegend für analytische Zwecke, daneben auch zur Untersuchung von Problemen der Molekülstruktur und -dynamik eingesetzt. Eine besondere Bedeutung kommt ihr in jüngster Zeit bei der Analyse und schwingungsspektrometrischen Charakterisierung der neuen Hochtemperatur-Supraleiter-Materialien zu, die vom chemischen Labor für den Bedarf der Bundesanstalt hergestellt werden. Diese Untersuchungen stehen noch am Anfang.

Infrarot- und Raman-Spektrometrie ergänzen sich, indem beide Verfahren zusammen das vollständige Schwingungsspektrum eines Moleküls oder Kristalls erschließen und erst in Kombination eine eindeutige Zuordnung und Identifizierung ermöglichen. Die Raman-Streuung ist als Prozeß zweiter Ordnung zwar sehr intensitätsschwach, hat aber einige besondere Vorteile gegenüber der Infrarotspektrometrie:

- Durch Beobachtung unter bestimmten Polarisationsbedingungen können der isotrope und anisotrope Streuanteil voneinander getrennt werden. Damit ist es z.B. möglich, reine Schwingungslinien - ohne störende Verbreiterung durch andere Bewegungsformen des Moleküls - zu beobachten.

- Wäßrige Lösungen können ohne besondere Vorkehrungen analysiert werden.
- Die Probenhandhabung ist sehr einfach. Auch Mikroproben können leicht untersucht werden.
- Nahezu alle in der gasanalytischen Praxis auftretenden Stoffe zeigen ein Rotations-Raman-Spektrum. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die Raman-Spektrometrie in der Gasanalytik universell einzusetzen.

Die in der PTB vorhandene meßtechnische Ausrüstung besteht aus einem Doppelmonochromator Jobin-Yvon U 1000 und einem Argon-Ionen-Laser Coherent Innova 90/3. Die Steuerung des Spektrometers sowie die Datenaufnahme und -verarbeitung erfolgen mit Hilfe eines Rechners HP-300 über eine mikroprozessorgesteuerte Schnittstelle. Ein Vielkanaldetektor wird in Kürze die Meßzeiten erheblich verringern.

Anhand von zwei Beispielen soll der Einsatz des Meßplatzes beschrieben werden.

4.1 Gasanalytik mit Hilfe der Raman-Spektrometrie

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, zeigen alle Gase ein Rotations-Raman-Spektrum im Bereich der Raman-Verschiebung von 0 bis 150 cm^{-1} . Die Spektren sind substanzcharakteristisch, und die Streustrahlungsleistung ist proportional zur Konzentration. Das Rotationsspektrum bietet gegenüber dem Rotations-Schwingungsspektrum, das bisher schon für gasanalytische Zwecke verwendet wurde /11/, zwei Vorteile. Der Streuquerschnitt ist größer, und die Spektren aller Gase liegen in einem schmalen Spektralbereich, wodurch die Meßzeit verkürzt wird. Die gegenseitige Störung der Spektren durch Überlagerung ist kein besonderes Problem, wenn, wie im folgenden gezeigt wird, der gesamte Informationsgehalt der Spektren und nicht nur ausgewählte Linien für die Analyse verwendet werden.

Die Methode soll am Beispiel einer Mischung aus CO_2 , CO , O_2 und N_2 erläutert werden. Solche Gemische treten als Abgase von Verbrennungsvorgängen auf, z.B. als Kraftfahrzeugabgase. Für die Bauartzulassung von Abgasmeßgeräten im Eichwesen werden Prüfgase, die die genannten

Komponenten und auch andere enthalten, in größerer Menge benötigt. Zur Kontrolle wurden sie bisher gaschromatographisch analysiert. Künftig soll die Raman-Spektrometrie als rationellere Methode dafür eingesetzt werden.

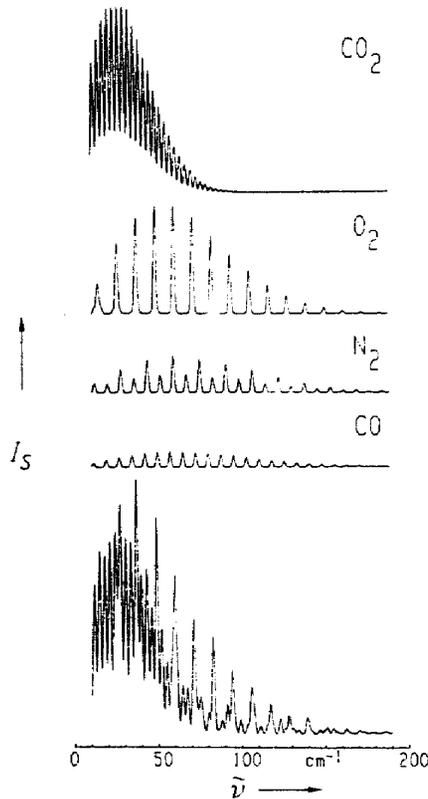


Bild 18. Rotations-Raman-Spektren der Hauptbestandteile eines Kraftfahrzeug-Abgases und deren Mischung aus gleichen Anteilen. I_s Streustrahlungsleistung, willkürliche Einheit.

Die Raman-Streuungsmessungen werden in einer Multireflexions-Gasküvette durchgeführt. In Bild 18 sind die Rotations-Raman-Spektren der Komponenten in reiner Form sowie einer Mischung aus gleichen Anteilen dargestellt. Zur Analyse dieser Mischung wird eine Linearkombination aus den abgespeicherten Spektren der Komponenten an 1400 Wellenzahlpunkten im Bereich zwischen 10 cm^{-1} und 150 cm^{-1} mit dem Spektrum der Mischung verglichen. Nach der Methode der kleinsten Abweichungssumme werden die Koeffizienten der Linearkombination, d.h. die Anteile, ermittelt. Aus der Bedingung

$$\sum_{\nu} \left\{ \sum_i S_i(\nu) c_i - G(\nu) \right\}^2 = \text{Minimum} \quad (4)$$

folgt die Matrixgleichung

$$\underline{c} = (\underline{S}^T \underline{S})^{-1} \underline{S}^T \underline{G},$$

worin \underline{c} den Vektor der Anteile, \underline{S} eine Matrix, deren Zeilen die individuellen Spektren an den 1400 Wellenzahlpunkten darstellen, und \underline{G} den Vektor des Mischungsspektrums an denselben 1400 Wellenzahlpunkten bedeuten. Das in der Klammer stehende Matrixprodukt ist eine Konstante für eine bestimmte Meßaufgabe.

Mit diesem Verfahren lassen sich Mischungen aus den genannten Komponenten bis hinab zu Gehalten von 0,5 % mit einer relativen Unsicherheit von ± 1 % analysieren. CO ist wegen seines geringen Streuquerschnitts bisher nur bis zu einem Minimalanteil von 2 % mit ausreichender Genauigkeit bestimmbar. Hier wird sich künftig mit dem Vielkanaldetektor eine erhebliche Verbesserung erreichen lassen.

4.2 Anionenanalytik in wäßrigen Lösungen

Die Möglichkeit der Raman-Spektrometrie, auch wäßrige Lösungen zu untersuchen, eröffnet ein weites Anwendungsfeld in der anorganischen Analytik. Die Anionenbestimmung, zumal in komplexen Systemen, gehört noch immer zu den schwierigen Aufgaben der analytischen Chemie. Hierbei kann die Raman-Spektrometrie wertvolle Dienste leisten. Bild 19 zeigt das Streuspektrum einer wäßrigen Lösung, die Sulfat-, Nitrat- und Carbonat-Ionen enthält. Die Streuquerschnitte dieser mehratomigen symmetrischen Ionen sind hoch, so daß auch geringe Konzentrationen (10^{-3} mol/l) erfaßt werden können. Carbonat- und Hydrogencarbonationen können nebeneinander bestimmt werden (Bild 20), eine Aufgabe, die sonst nur mit Schwierigkeiten lösbar ist. In Bild 21 ist eine Kalibrierkurve für die Carbonatbestimmung dargestellt, die den linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Streustrahlungsleistung zeigt.

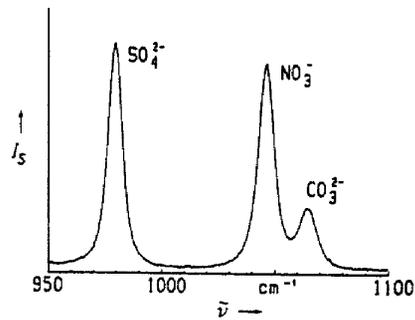


Bild 19. Raman-Spektrum einer wäßrigen Lösung mit folgenden Ionen-Konzentrationen (mol/l): SO_4^{2-} 0,052; NO_3^- 0,048; CO_3^{2-} 0,050. I_s Streustrahlungsleistung, willkürliche Einheit.

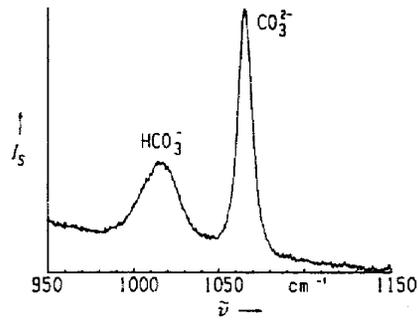


Bild 20. Raman-Spektrum einer wäßrigen Carbonat/Hydrogencarbonat-Lösung. I_s Streustrahlungsleistung, willkürliche Einheit.

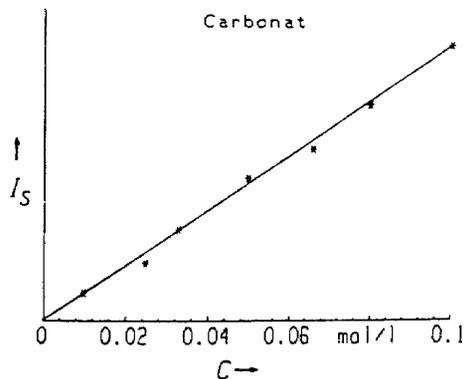


Bild 21. Kalibrierkurve für die Carbonatbestimmung mit der Raman-Spektrometrie.

Literatur

1. W. Kolb, H. Täuber, PTB-Mitteilungen 91 (1981), S. 30-32
2. P. Seyfried, R. Balhorn, M. Kochsiek, A. F. Kozdon, H.-J. Rademacher, H. Wagenbreth, A. M. Peùto, A. Sacconi, IEEE Trans. Instrum. Meas. IM-36 (1987), S. 161-165
3. H.-J. Rath, P. Stallhofer, D. Huber, B. F. Schmitt, J. Electrochem. Soc. 131 (1984), S. 1920-1923
4. D. H. Martin, E. Puplett, Infrared Phys. 10 (1969), S. 105-109
5. U. Stumper, Proc. 15th European Microwave Conference, Paris (1985), S. 303-308
6. W. Richter, D. Schiel, Infrared Phys. 24 (1984), S. 227-232
7. A. H. Taylor, Sci. Pap. Bur. Standards 17 (1922), S. 1-6 (Pap. No. 405)
8. W. Richter, Appl. Spectrosc. 37 (1983), S. 32-38
9. W. Richter, W. Erb, Appl. Opt. 26 (1987), S. 4620-4624
10. R. R. Willey, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 807 (1987), Paper 20
11. M. D'Orazio, R. Hirschberger, Opt. Engng. 22 (1983), S. 308-313

Erfahrungen mit einer Glimmentladungslampe mit zusätzlicher Mikrowellenanregung und Untersuchung der Anregungsprozesse.

E. B. M. Steers¹ und F. Leis²

¹School of Applied Physics, DECEAP, The Polytechnic of North London, Holloway, London N7 8NB, England.

²Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Postfach 10 13 52, D4600 Dortmund 1, BRD

1. Einleitung

Vor einiger Zeit haben Leis *et al.* (1987) eine Glimmentladungslampe mit zusätzlicher Mikrowellenanregung beschrieben und über ihre Anwendung auf die Analyse von Stahlproben berichtet. Ein Vergleich der Ergebnisse ohne und mit Mikrowellenentladung zeigt, dass, wenn in beiden Fällen optimale Bedingungen benutzt wurden, die Nachweisgrenzen gegenüber einer konventionellen Lampe etwa um den Faktor fünf verbessert wurden. Auf dem 78. PTB-Seminar in Braunschweig haben wir über weitere Erfahrungen mit dieser Strahlungsquelle an Kupferproben und über die im Plasma stattfindenden Entladungsprozesse berichtet. Eine Veröffentlichung wird im Journal of Analytical Atomic Spectrometry erscheinen (Steers u. Leis (1989)). Deshalb geben wir hier nur einen kurzen Bericht des Vortrags in Braunschweig.

2. Experimentelles

Die Versuche wurden am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, durchgeführt. Es wurden die Geräte benutzt, die Leis *et al.* beschrieben haben; lediglich die Glimmentladungslampe wurde ein wenig geändert, um die Vakuumdichtigkeit zu verbessern. Das Trägergas war stets Argon. Hohle sowie ebene Kupferkathoden wurden verwendet. Die Lampe lief mit konstant gehaltenem Strom.

Wenn man die analytischen Eigenschaften der Glimmentladungslampe mit und ohne Mikrowellenanregung vergleichen will, muss man in beiden Fällen unter optimalen Bedingungen arbeiten, d.h. mit unterschiedlichen Gasdrücken und Anodenstromstärken. In dieser Arbeit wollten wir den Einfluß des Mikrowellenfeldes auf die Anregungsprozesse im Plasma untersuchen. Beim Vergleich von Linienintensitäten mit und ohne Mikrowellenanregung wurden daher Argondruck und Anodenstrom konstant gehalten. Unter diesen Bedingungen sinkt bei abgestimmtem Resonator und laufender Glimmentladung die Anodenspannung, sobald die Mikrowellenentladung

eingeschaltet wird. Visuell beobachtet man hierbei einen Farbumschlag der Entladung von Blau zu Grün. Die Intensitäten der CuI-Linien werden stark erhöht. Die Intensitäten einiger CuII-Linien nehmen etwas zu, die anderer CuII-Linien nehmen ab.

Wenn geringe Mengen Stickstoff im Entladungsgas vorhanden sind, zeigen sich beim Betrieb der Lampe mit Mikrowellenentladung starke Stickstoffbanden. Banden, die ohne Mikrowellenentladung unerheblich sind, verursachen mit Mikrowellenentladung eine beachtliche Untergrundintensität. Für optimale Nachweisgrenzen ist daher die Vakuumdichtigkeit der Lampe und des übrigen Vakuumsystems außerordentlich wichtig. Um den Einfluß eines geringen Stickstoffgehaltes im Entladungsgas auf die hier durchzuführenden Untersuchungen zu ermitteln, wurden dem Argon gezielt geringe Mengen Stickstoff zugefügt. Bei einem Stickstoffgehalt von etwa 1% konnte keine nennenswerte Beeinflussung der Cu-Linienintensitäten festgestellt werden. Aus den Intensitäten der zweiten positiven $O, O-N_2$ -Bande mit und ohne zugefügten Stickstoff wurde abgeschätzt, daß der Reststickstoffgehalt im Entladungsgas kleiner als 0,1% ist und somit die Messung der Cu-Linienintensitäten nicht beeinträchtigt wird. Die Dichtigkeit der Lampe war somit für die vorliegenden Untersuchungen ausreichend, sollte aber zur Reduzierung der Untergrundstrahlung bei spectrochemischen Messungen noch verbessert werden.

Die Anodenspannung und die reflektierte Mikrowellenleistung hängen von der Stellung der Abstimmungsschraube im Mikrowellenresonator ab. Während die grüne Farbe der Mikrowellenentladung sichtbar ist ändern sich die Linienintensitäten noch um einen Faktor zwischen etwa 2 und 5, wenn die Abstimmung optimiert wird. Die Stickstoffbanden zeigen höchste Intensität, wenn die reflektierte Mikrowellenleistung ein Minimum aufweist. Die Kupferlinien sind jedoch oft etwas intensiver bei etwas höherer reflektierter Leistung (und höherer Anodenspannung). Leis *et al.* haben auch berichtet, daß der Probenabbau mit Mikrowellenanregung geringer und der Kraterboden nicht so eben wie bei einer konventionellen Glimmlampe ist. Wir haben nun beobachtet, daß die Ebenheit des Kraterbodens bei höherer Entladungsspannung besser ist. Um möglichst ebenen Materialabbau zu erreichen, sollte man Betriebsbedingungen einstellen, bei denen die Anodenspannung hoch

ist. Solche Bedingungen sind z. B. ein niedriger Druck des Entladungsgases oder eine leichte Verstimmung des Resonators derart, daß die reflektierte Mikrowellenleistung etwas höher als das Minimum ist. Eine höhere Anodenspannung und damit ebenere Kraterboden erreicht man auch, wenn man Neon als Entladungsgas einsetzt.

Bei Verwendung tiefer Hohlkathoden (etwa 10 mm tief) wurde nur eine geringe Intensitätserhöhung beobachtet, vielleicht wegen des beschränkten Abstimmereiches des Resonators. Mit flachen Hohlkathoden (etwa 2 mm tief) jedoch wurde etwa die gleiche Linienverstärkung festgestellt wie bei ebenen Kathoden. Solche flachen Hohlkathoden wurden bei den vorliegenden Untersuchungen oft benutzt, weil bei ihnen die Spannung ohne zusätzliche Mikrowellenanregung bei niedrigem Druck noch nicht zu hoch ist. Außerdem sind die Betriebsbedingungen der Lampe über längere Zeiträume hinweg sehr konstant, da die relative Änderung der Kratertiefe während einer Messung sehr gering ist.

3.1 Anregungsprozesse in der Entladung

Die Analyse von Kupfer und Kupferlegierungen ist eine sehr wichtige Anwendung für die verschiedenen Arten von Glimmentladungslampen. Ausserdem werden nichtleitende Pulver für die Analyse sehr oft mit Kupferpulver vermischt. Es ist daher wichtig, eine Erklärung für die im Plasma ablaufenden Vorgänge für das System Argon/Kupfer zu finden.

Die Intensitäten von etwa dreißig CuI, CuII, ArI und ArII Linien wurden unter sehr verschiedenen Anregungsbedingungen gemessen, in vielen Fällen mit und ohne Mikrowelleneinspeisung. Die beobachteten Linien wurden so ausgewählt, daß ihre oberen Energieniveaus sich über einen großen Energiebereich erstrecken und Zustände enthalten, die wahrscheinlich verschiedenen Anregungsmechanismen unterworfen sind bzw. unterschiedliche Anregungsfunktionen besitzen. Bei einigen intensiveren Linien, die auf Übergängen in den Grundzustand oder in metastabile Niveaus beruhen, ist auch Selbstabsorption möglich. Dies beeinflußt die Ergebnisse zahlenmässig, nicht aber die daraus gezogenen Schlüsse. Die Untersuchungen werden fortgesetzt, aber einige vorläufige Ergebnisse können bereits mitgeteilt werden.

3.2 Anregung von CuII-Linien

In Tabelle 1 sind einige typische Ergebnisse für CuII-Linien dargestellt, zusammen mit einigen wichtigen ArI-, ArII- and CuI-Linien, die für die Untersuchungen benutzt wurden. Die Linienintensitäten ohne Mikrowellenanregung sind angegeben, ebenso der Faktor, um den die Intensitäten mit Mikrowellenanregung bei konstant gehaltenem Druck und Strom verstärkt werden. Die Verstärkungsfaktoren ändern sich mit den experimentellen Bedingungen, aber die allgemeine Aussage, welche Linien verstärkt werden, bleibt unverändert. Für CuII-Linien sind die internen Energieänderungen für mögliche Umladungsreaktionen angegeben.

Tabelle 1

Intensitätsverhältnisse ausgewählter CuII-Spektrallinien mit und ohne Mikrowellenanregung sowie zugehörige Daten.

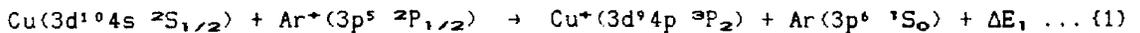
Spektrallinie Wellenlänge /nm		Oberer Zustand Energie /eV	Zustand Konfig.	Intensität ohne Mikrowellen	Intensitäts- verhältnis	ΔE_1 /eV	ΔE_2 /eV
224.700	CuII	8.23+	3d ⁹ 4p ³ P ₂	26000	0.40	-0.02	1.19
229.437	CuII	8.23+	3d ⁹ 4p ³ P ₂	1900	0.51	-0.02	1.19
221.811	CuII	8.42+	3d ⁹ 4p ³ P ₁	1100	3.1	-0.21	1.00
213.598	CuII	8.52+	3d ⁹ 4p ³ F ₄	400	19	-0.31	0.90
222.887	CuII	8.54+	3d ⁹ 4p ³ P ₀	220	6.2	-0.33	0.88
224.262	CuII	8.78+	3d ⁹ 4p ³ D ₃	135	26	-0.57	0.64
221.027	CuII	8.86+	3d ⁹ 4p ³ D ₂	43	39	-0.65	0.56
212.604	CuII	8.66+	3d ⁹ 4p ³ F ₂	45	37	-0.65	0.56
211.210	CuII	9.12+	3d ⁹ 4p ¹ P ₁	83	12	-0.91	0.30
324.754	CuI	3.82	3d ¹⁰ 4p ² P _{3/2}	10000	81		
416.417	ArI	14.52	3p ⁵ 5p [1/2] ₁	75	4.0		
392.863	ArII	19.97+	3p ⁴ 4p ⁴ S _{3/2}	230	0.39		
394.427	ArII	19.55+	3p ⁴ 4p ⁴ D _{5/2}	65	0.34		

Experimentelle Bedingungen: Kupferkathode, Tiefe : 2 mm. Argondruck: 300 Pa.
Anodenstrom: 40 mA. Anodenspannung ohne Mikrowellen: 700 V, mit
Mikrowellen: 370 V. Mikrowellenleistung: 40W, reflektierte Leistung 28 W

ΔE_1 und ΔE_2 sind die Energien, die bei den Prozessen (1) bzw (2) abgegeben werden.

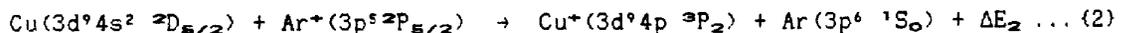
+ bedeutet, daß man die Ionisierungsenergie (Cu: 7.73 eV, Ar: 15.76 eV) addieren muß, um die Gesamtanregungsenergie zu erhalten.

Wenn man Neon als Trägergas in der normalen Glimmlampe oder auch in Hohlkathodenlampen benutzt, sind die Intensitäten der CuII-Linien 224.70 nm und 224.26 nm sehr ähnlich. Bei Argon als Trägergas ist die Linie 224.70 nm jedoch etwa hundertfach stärker als die Linie 224.26 nm, obwohl der Energieunterschied der oberen Niveaus nur 0.53 eV beträgt. Diese sehr selektive Anregung bei Argon als Trägergas beruht auf einer stark erhöhten Besetzungsdichte des an dem betrachteten Übergang beteiligten oberen Zustandes ($\text{Cu}^+(3d^9 4p \ ^3P_2)$). Die Erhöhung der Besetzungsdichte wird dem folgenden Ladungsaustauschprozeß zugeschrieben (Steers u. Fielding (1987)):



Es findet eine Reaktion zwischen Kupferatomen in ihrem Grundzustand ($3d^1 0 4s \ ^2S_{1/2}$) und Argonionen in ihrem niedrigsten metastabilen Zustand ($3p^5 \ ^2P_{1/2}$) statt. ΔE_1 ist die Energie, die bei dieser Reaktion in Form kinetischer Energie freigesetzt wird. Die Werte für ΔE_1 bei verschiedenen oberen Zuständen sind in Tabelle 1 angegeben. Bei negativen Werten von ΔE_1 ist der Prozeß nur dann wahrscheinlich, wenn $|\Delta E_1|$ sehr klein ist, so daß bei diesem Ladungsaustauschprozeß in der Tat nur der Zustand $3d^9 4p \ ^3P_2$ besetzt werden kann.

Es ist auch eine Reaktion zwischen metastabilen Kupferatomen und Argonionen im Grundzustand ($3p^5 \ ^2P_{5/2}$) oder im metastabilen Zustand ($3p^5 \ ^2P_{3/2}$) möglich. Für Argonionen im Grundzustand gilt:



Die Werte von ΔE_2 für die verschiedenen oberen Niveaus der CuII-Linien sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Für die benutzten Linien ist diese Reaktion immer exotherm. Alle Werte von ΔE_2 sind um 0.18 eV größer als in der Tabelle angegeben, wenn die Argonionen im metastabilen Zustand sind. Es ist sehr schwierig, den genauen Wert von ΔE_2 , der die höchste Reaktionswahrscheinlichkeit ergibt, zu berechnen. Aber Turner-Smith et al. (1973) haben gezeigt, daß er meist zwischen etwa 0,3 und 0,5 eV liegt. Wenn der Prozeß (2) aufträte, müßten Linien wie beispielweise CuII 221.027 nm sehr stark angeregt werden. Da dies nicht der Fall ist, wird der Prozeß (2) als

möglicher Anregungsmechanismus in der konventionellen Glimmlampe verworfen (Steers u. Fielding, 1987).

Mit zusätzlicher Mikrowellenentladung ist die Intensität der Linie CuII 224.70 nm niedriger als ohne. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit der Anregung dieser Linie nach Reaktion (1), da die niedrigeren Intensitäten der ArII-Linien eine Verminderung der Besetzungsdichte angeregter Argonionen anzeigen. Die fünfzigfache Erhöhung der Intensität der Linie CuI 324.75 nm deutet auf eine Erhöhung der Besetzungsdichte metastabiler $3d^9 4s^2 \ ^2D_{3/2}$ Kupferatome hin, die aus demselben oberen Zustand wie die Linie CuI 324.7 nm erzeugt werden. Bei dieser großen Erhöhung der Besetzungsdichte der metastabilen CuI-Zustände werden Umladungsreaktionen der Art (2) viel wahrscheinlicher und erzeugen die deutliche Intensitätserhöhung der CuII-Linien mit Anregungsenergien > 8.4 eV. Man ersieht aus Tabelle 1, daß die Linienverstärkung am größten ist, wenn $\Delta E_2 \sim 0.5-0.6$ eV ist. Es gibt somit für das System Kupfer/Argon eine einfache Erklärung für die Wirkung der zusätzlichen Mikrowellenentladung auf die Intensitäten der CuII-Linien.

3.3 Anregung von CuI-Linien

Unter Bedingungen, die für den Betrieb der Lampe mit und ohne Mikrowellenanregung für spectrochemische Zwecke jeweils optimal waren, untersuchten Leis et al. den Einfluß der Mikrowellen auf die Anregung an Hand von Stahlproben. Sie berichteten, daß hauptsächlich eine Intensitätserhöhung von Linien mit niedriger Anregungsenergie beobachtet wurde. In der vorliegenden Arbeit wurden CuI-Linien mit einem weiten Energiebereich von oberen Niveaus untersucht. Typische Ergebnisse für CuI-Linienverstärkung durch Mikrowellenanregung bei konstant gehaltenem Druck und Strom sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die oberen Niveaus wurden so gewählt, daß sowohl normale als auch invertierte Zustände vorhanden sind; einige Zustände liegen über der Ionisationsgrenze. Die genauen Zahlenwerte hängen ebenso wie bei den CuII-Linien von den experimentellen Bedingungen ab, das Gesamtbild ändert sich jedoch nicht. Es ist ganz klar, daß in diesem Fall die Verstärkung nicht auf Linien mit niedriger Anregungsenergie

beschränkt ist. Bevor eine endgültige Erklärung möglich ist, sind weitere Untersuchungen nötig.

Tabelle 2

Intensitätsverhältnisse ausgewählter CuI-Spektrallinien mit und ohne Mikrowellenanregung sowie zugehörige Daten.

(Experimentelle Bedingungen wie in Tabelle 1)

Spektrallinie Wellenlänge /nm	Energie /eV	Oberer Zustand Konfiguration	Intensität ohne Mikrowellen	Intensitäts- verhältnis
327.396	3.79	3d ¹⁰ (1S)4p 2P _{1/2}	8500	60
324.754	3.82	3d ¹⁰ (1S)4p 2P _{3/2}	10000	81
249.215	4.97	3d ⁹ 4s (3D)4p 4P _{3/2}	300	148
244.164	5.08	3d ⁹ 4s (3D)4p 4P _{1/2}	170	106
353.038	5.15	3d ⁹ 4s (3D)4p 4F _{5/2}	120	130
301.083	5.51	3d ⁹ 4s (3D)4p 4D _{5/2}	170	100
224.426	5.52	3d ⁹ 4s (3D)4p 4D _{3/2}	96	101
222.570	5.57	3d ⁹ 4s (3D)4p 4D _{1/2}	300	75
296.116	5.57	3d ⁹ 4s (3D)4p 4F _{7/2}	490	94
218.172	5.68	3d ⁹ 4s (3D)4p 4P _{1/2}	300	46
216.509	5.72	3d ⁹ 4s (3D)4p 2D _{3/2}	300	61
282.437	5.78	3d ⁹ 4s (3D)4p 2D _{5/2}	550	68
276.637	6.12	3d ¹⁰ (1S)5p 2P _{1/2}	155	8.6
229.384	6.79	3d ¹⁰ (1S)6p 2P _{3/2}	680	3.3
239.263	6.83	3d ¹⁰ (1S)6p 2P _{1/2}	108	3.7
223.008	6.95	3d ⁹ 4s (1D)4p 2F _{7/2}	395	73
230.312	7.02	3d ⁹ 4s (1D)4p 2D _{5/2}	20	118
222.777	7.21	3d ⁹ 4s (1D)4p 2F _{5/2}	800	7.1
221.565	7.24	3d ⁹ 4s (1D)4p 2P _{1/2}	220	2.2
330.795	8.82	3d ⁹ 4s (3D)4d 4G _{11/2}	40	166
359.913	8.84	3d ⁹ 4s (3D)4d 4F _{9/2}	10	21
360.213	8.84	3d ⁹ 4s (3D)4d 4D _{7/2}	10	78

Aus Messungen an einem Kupferbogen folgerte Walters (1968), daß die meisten der CuI-Zustände aus metastabilen CuII-Zuständen durch Rekombination im Dreierstoß oder durch Strahlungsrekombination besetzt werden. Obwohl Elektronenstoßanregung bei Niederdruckentladungen sehr wichtig ist, könnte auch die Anregung über Rekombinationsprozesse unsere Ergebnisse über die Besetzungsdichte vor allem hochliegender Zustände erklären. Hierzu sind jedoch weitere Daten notwendig. Messungen über die Auswirkung der Mikrowellenanregung auf die Besetzungsdichte der metastabilen CuII $3d^9 4p^3 D$ und $3d^9 4p^1 D$ Niveaus und der metastabilen Zustände der Argonatome sind nötig, um die Gültigkeit dieser Aussagen zu erhärten. Solche Messungen sind geplant.

4. Zusammenfassung

Erfahrungen mit einer Glimmentladungs Lampe mit zusätzlicher Mikrowellenanregung wurden für das System Kupfer/Argon beschrieben. Die experimentellen Bedingungen wurden diskutiert, ins besondere Faktoren, die die Untergrundintensität und den Materialabbau beeinflussen. Die durch Mikrowellenanregung erzeugten Intensitätsänderungen wurden dargestellt. Die Intensitätsänderungen der CuII-Linien wurden durch Ladungsaustauschreaktionen erklärt. Die CuI-Linienverstärkungen deuten darauf hin, daß die angeregten Zustände durch Rekombination erzeugt wurden. Aus den Ergebnissen folgt, daß sowohl die Intensitätsänderungen im CuII-Spektrum als auch die Verstärkung der Intensitäten von Atomenlinien mit hohen oberen Zuständen eine Folge der besonderen Anordnung der Energieniveaus in den Kupferatomen ist und auf andere Elemente nicht ohne weiteres übertragen werden kann. Es sind daher weitere Untersuchungen an Kupferproben mit anderen Entladungsgasen sowie an anderen metallischen Proben geplant.

Anerkennung

Die vorliegende Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen finanziell unterstützt. Die Autoren danken Prof. K. Laqua und Dr. A. Quentmeier für anregende Diskussionen und Herrn Beyer für den Bau der Lampe. Der Dank von E.B.M. Steers gilt auch Prof. G. Tölg und Prof. K. Niemax für die Möglichkeit, die Einrichtungen des ISAS zu benutzen sowie der Max Planck Gesellschaft für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- LEIS, F., BROEKAERT, J. A. C. u. LAQUA, K., Spectrochim. Acta, **42B** (1987) 1169.
STEERS, E. B. M. u. FIELDING, R. J., J. Anal. Atom. Spectr., **2** (1987) 239.
STEERS, E. B. M. u. LEIS, F., J. Anal. Atom. Spectr., **4** (1989), *akzeptiert*.
TURNER-SMITH, A. R., GREEN, J. M. u. WEBB, C. E., J. Phys. B, **6** (1973) 114.
WALTERS, J. P., Anal. Chem., **40** (1968) 1540.

Fourier-Transform Spektrometrie mit einer Glimmentladungslampe für die Elementanalytik.

E. B. M. Steers¹ und A. P. Thorne²

¹School of Applied Physics, Department of Electronic and Communications Engineering, The Polytechnic of North London, Holloway, London, N7 8DB, England

²Department of Physics, Imperial College of Science and Technology, London, SW7 2BZ, England

1. Einleitung.

Ein Fourier-Transform (FT) Spektrometer hat gegenüber einem konventionellen Gitter-Spektrometer einige Vorteile, im besonderen bezüglich eines breiten Wellenlängenbereiches und eines verhältnismäßig hohen Lichtleitwertes (throughput) bei sehr hoher Auflösung. FAIRES (1986) hat einen Überblick für die Benutzung von FT-Spektrometern mit induktiv gekoppelten Plasmen (ICP) gegeben; SPILLANE u. a. (1987) haben über vorläufige Versuche, die mit einem kompakten, beweglichen UV-FT-Spektrometer mit hoher Auflösung und einem ICP gemacht worden sind, berichtet. Hier sollen weitere Experimente mit diesem Spektrometer und einer Grimmschen Glimmentladungslampe vorgestellt werden.

THORNE (1987) hat die grundsätzlichen Unterschiede zwischen FT und Gitter-Spektrometrie zusammengefaßt. Drei Punkte sollten besonders herausgestellt werden:

1.1 **Gerätefunktion.** Die FT-Spektrometer-Gerätefunktion ist im Gegensatz zu einer SINC² Funktion bei einem idealen diffraktionsbegrenzten Gitter eine SINC Funktion (d. h. $(\sin x)/x$). Bei einer Faltung des Spektrums mit dieser Funktion, wird ein charakteristisches, abklingendes Liniensignal mit positiven und negativen Anteilen ('Nebenmaxima') erhalten. Man kann diese Anteile durch Apodisation kleiner machen; dieser Prozeß verursacht eine Erhöhung der Linien-Halbwertsbreite (FWHM, d. h. *full width at half maximum intensity*); es wird jedoch eingesetzt, nachdem das Interferogramm registriert worden ist. Die Apodisation kann variiert werden, um für das entsprechende Problem angepaßt zu sein. Wenn die FWHM der Spektrallinie größer als die etwa

zweifache instrumentelle FWHM ist, kann der instrumentelle Einfluß zum sich ergebenden Profil unerheblich sein.

2. Fourier-Transformation. Wegen der Asymmetrie im Interferogramm ist es wesentlich, daß man eine komplexe Fourier-Transformation benutzt, um die vollständige spektrale Information zu erhalten. Das resultierende komplexe Spektrum kann durch den Betrag der komplexen Ordinatenwerte dargestellt werden, in welchem Falle die abklingende Linienmodulation positiv ist. Jedoch ist es wünschenswerter, daß man die Information im Spektrum benutzt, um die Phase, die sich langsam mit der Wellenlänge ändert, zu korrigieren, um alle Information in den Realteil zu transformieren. Dieser Prozeß verbessert das Signal/Rausch-Verhältnis um einen Faktor $\sqrt{2}$. Auch ist es möglich, zwischen Rauschen und unterliegendem Kontinuum zu unterscheiden. Das ist sehr wichtig, wenn man Profilanpassungen bei den Spektrallinien durchführen möchte.

1.3. Rauschen. Die wichtigste Tatsache ist, daß bei die FT-Spektrometrie 'weißes Rauschen' gleichmäßig über das ganze Spektrum verteilt wird; das Rauschniveau an jeder einzelnen Wellenlänge ist abhängig vom Rauschen, das mit allen Spektrallinien im benutzten Spektralbereich verbunden ist. Deshalb ist es wünschenswert, daß das Rauschen der Lichtquelle so niedrig wie möglich ist und alle starken Linien außerhalb des zu messenden Wellenlängenbereiches ausgefiltert werden.

2. Experimentelles.

Das Spektrometer (Abb. 1) wurde am Imperial College, London, entworfen und gebaut (THORNE u. a. 1987); es ist ein kompaktes FT-Spektrometer, mit $f/25$ Optik und hoher Auflösung. Das Interferometer ist vom Michelson Typ. Retro-Rückstrahler ('Katzenaugen') werden statt der normalen ebenen Spiegel benutzt, um den Lichtstrahl während der Interferogrammaufnahme verkippsinvariant zu haben. Die Einfallswinkel am Strahlungsteiler sind klein (5° statt der normalen Werte von 90°), so daß die Form des Geräts von geeigneten Abmessungen

ist (1.5 m x 0.25 m x 0.25 m). Man kann eine Auflösungsgrenze von 0.025 cm^{-1} bei Wellenlängen herunter bis 180 nm erreichen. (Dies entspricht einer Auflösungsleistung von 2×10^6 bei 200 nm). Statt eines Spaltes hat das FT-Spektrometer eine runde Aperturblende, deren Durchmesser noch 1.4 mm bei einer Auflösungsleistung von 10^6 ist. Bei unseren Versuchen wurden 'solar-blind'-Photomultiplier benutzt, so daß die höchsten meßbaren Wellenlängen auf 300 nm begrenzt waren.

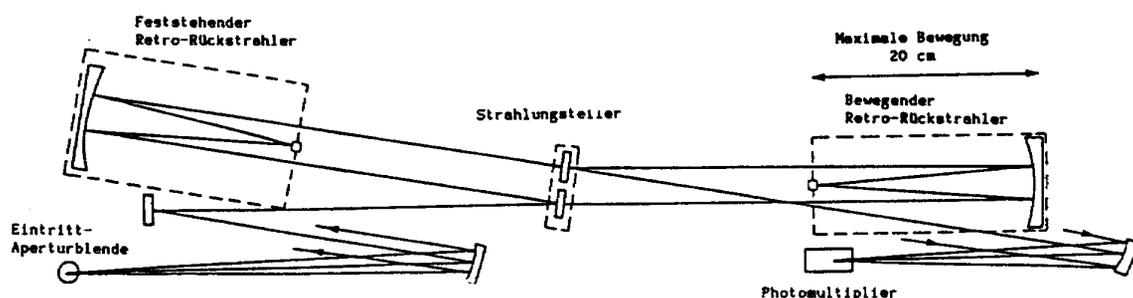


Abb. 1 Das Spektrometer (THORNE u. a., 1987)

Die anfänglichen Versuche wurden mit einem PDP 11 Computersystem durchgeführt, dessen Möglichkeiten etwas begrenzt waren. Man konnte nur die Betragsberechnung der Transformation erhalten, wie in Abb. 2A-2D gezeigt. Spätere Versuche wurden gemacht, nachdem ein neues Computersystem mit Array Processor installiert worden war. Mit diesem neuen System waren die Transformationsprozesse viel schneller; weiter war digitale Filterung möglich, und die Flexibilität für die Darstellung der Ergebnisse war verbessert. Die Entwicklung der Software geht weiter. Eine Phasenkorrektur ist möglich, so daß Ergebnisse wie z. B. in Abb. 5A dargestellt werden können. (In diesem Spektrum ist die Auflösung niedrig, und die Spektrallinienbreiten sind viel niedriger als die FWHM der Gerätefunktion. Man hat eine schwache Apodisation benutzt, und die Liniennebenmaxima sind deutlich erkennbar.)

Die Lichtquelle, die wir benutzten, war der normalen Glimmentladungslampe nach Grimm sehr ähnlich und hatte eine Kathode aus Kupfer. Sie wurde so eingesetzt, daß die Kathode fast 200 cm von der Eingangsblende entfernt lag, um den Strahlungsteiler voll auszuleuchten. Es war keine Linse notwendig. Die Lampe wurde mit konstantem Strom betrieben.

3. Ergebnisse.

Bei diesen vorläufigen Versuchen wurden einige Linienprofile bei hoher Auflösung untersucht und die Rauschfunktion der Quelle studiert.

In Abb. 2A-2D sieht man vier Teile eines Spektrums, das bei einer Auflösungsgrenze von 0.062 cm^{-1} (etwa 0.2mm in den Abbildungen) aufgezeichnet wurde; wegen der hohen Auflösung kann man den instrumentellen Beitrag zum Profil nicht beobachten. Der willkürliche Intensitätsmaßstab basiert auf dem Werte 1 für die stärkste Komponente der intensivsten Linie des Spektrums (in diesem Falle $\lambda 224.70 \text{ nm}$ ($\sim 44490 \text{ cm}^{-1}$) in Abb. 2B). Man muß beachten, daß bei niedriger Auflösung die Intensitäten aller Einzelkomponenten in dieser Linie mit Intensität 1 zusammengefaßt werden und die relativen Intensitäten von einzelnen scharfen Linien niedriger sein würde. Unterschiede zwischen den Linienbreiten von $\lambda 229.38$ (CuI) und $\lambda 229.44 \text{ nm}$ (CuII) sind deutlich erkennbar.

Die Standardabweichung des Rauschens kann auf weniger als $1/3000$ der Intensität der stärksten Linieneinzelkomponente veranschlagt werden. Wir meinen, daß das Signal/Rausch-Verhältnis durch Photonenrauschen begrenzt wird; deshalb unterstützt der throughput-Vorteil des FT-Spektrometers das Arbeiten mit dieser Quelle.

Man kann das Rauschen in Abb. 2D mit dem in Abb. 3 vergleichen; in beiden Fällen ist die Linienintensität fast das 0.15 fache der Intensität der stärksten Komponenten. In Abb. 3 sieht man eine Kohlenstoff Linie einer über ICP angeregten Molybdän-Matrix, wobei die Probe als Dampf unter 'end-on' Beobachtung gemessen wurde, um das Rauschen herabzusetzen. Da man unterschiedliche Elemente mit verschiedenen Spektral-

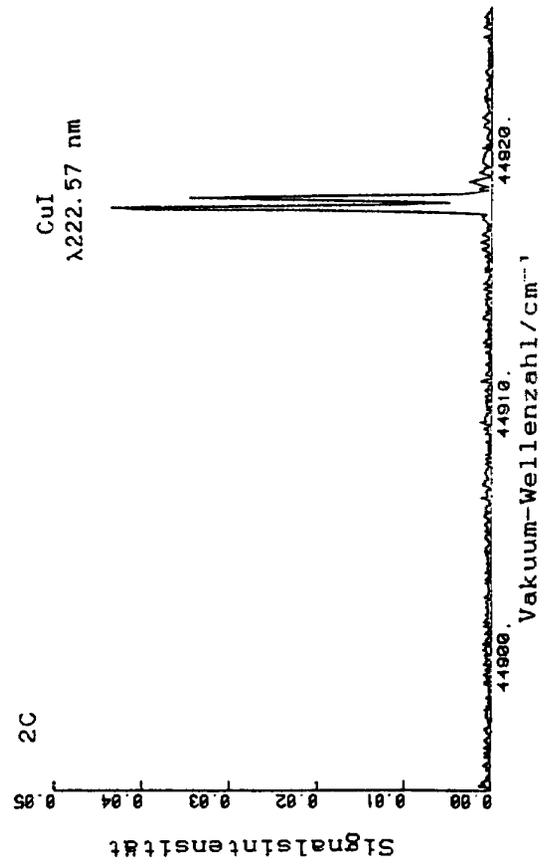
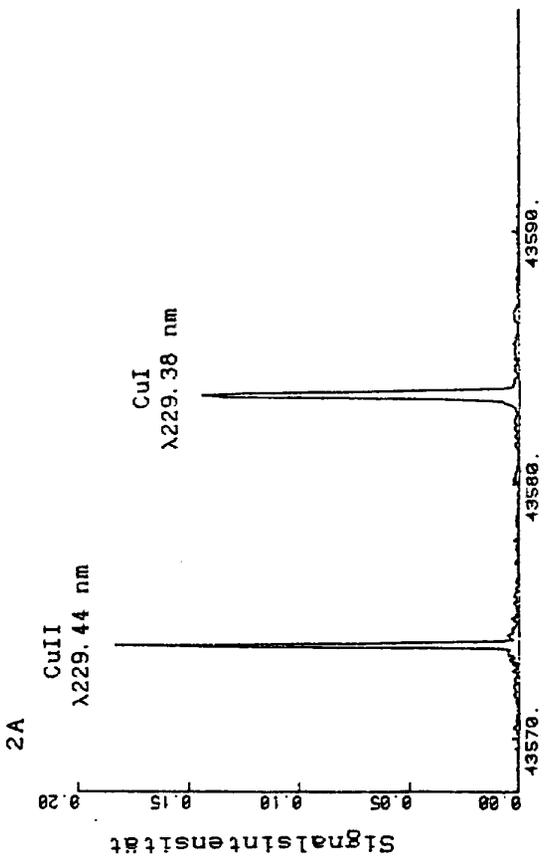
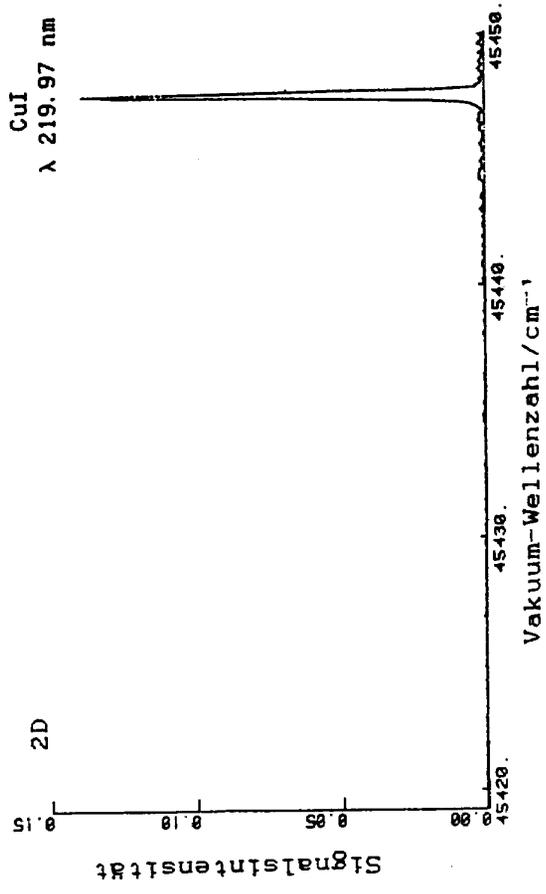
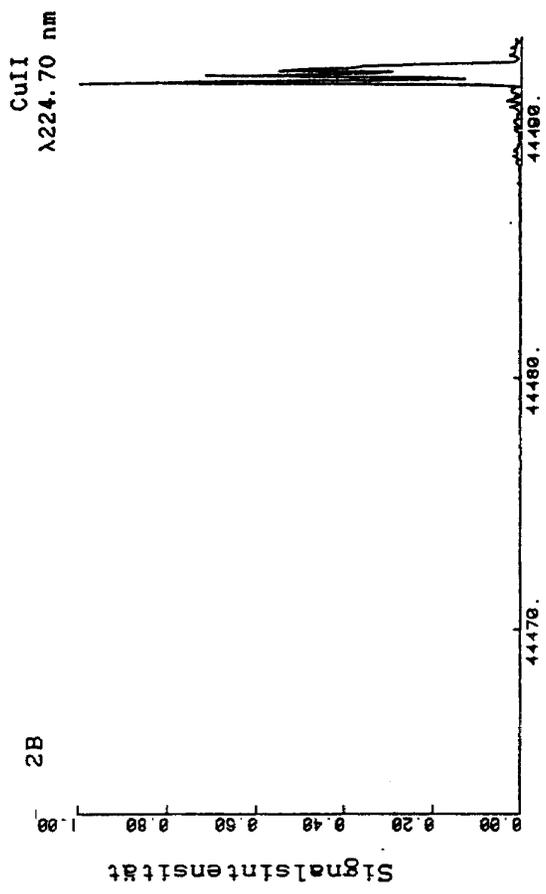


Abb. 2A-2D Teile des Kupferspektrums. Auflösungsgränze: 0.062 cm⁻¹. Argon-Druck: 600 Pa. Strom: 40 mA

verteilungen benutzt hat, ist ein genauer Vergleich nicht möglich, aber es scheint, daß das Rauschen im Falle der Glimmentladungslampe viel niedriger ist.

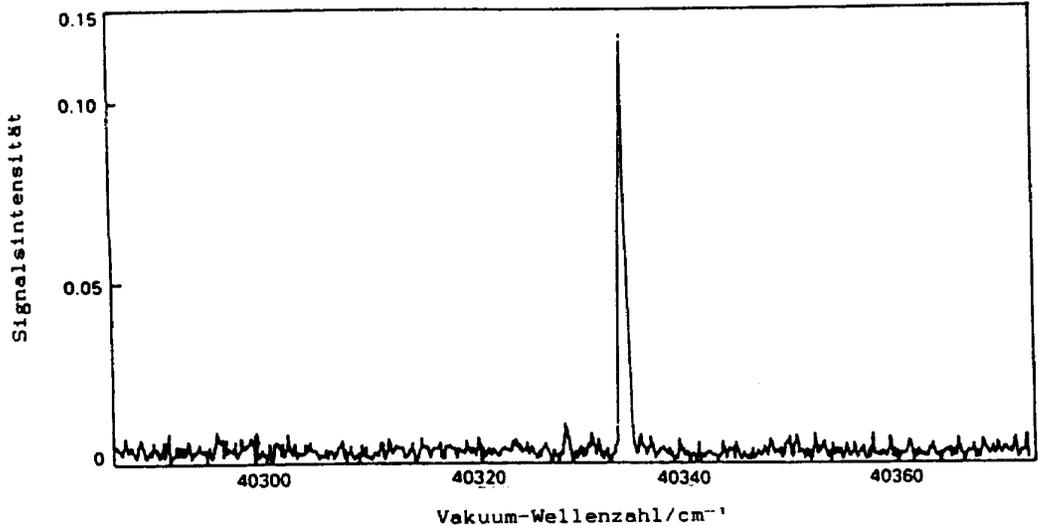


Abb. 3 Signal bei einer über ICP angeregten Molybdän-Matrix (SPILLANE u. a. 1987)

In Abb. 4 und 5 sieht man die Verbesserung des vorkommenden Rauschniveaus, bewirkt durch eine Begrenzung des Wellenlängengebietes, bei dem starke Linien (in diesem Falle die sehr intensive CuII Linie $\lambda 224.70$ nm) herausgeschnitten worden sind. In Abb. 4A ist ein ungefiltertes Spektrum mit niedriger Auflösung gezeigt, während in Abb. 4B dasselbe Spektrum jedoch über ein UG5-Filter begrenzt wird, um die Wirkung dieses Filter darzustellen. Die Intensität der ungefilterten $\lambda 224.7$ nm Linie wie 1 angenommen wird. In Abb. 5A und 5B sieht man zwei schwache Linien und das benachbarte Wellenlängengebiet mit etwa höherer Auflösung ohne bzw. mit Filter. Es ist ganz offensichtlich, daß das Rauschniveau im letzteren Falle viel niedriger ist. Die Entwicklung der Software ist noch nicht fertig und man konnte noch nicht eine Phasenkorrektur machen, wenn der Wellenlängenbereich breit ist. Deshalb ist die Intensität wie die Betragsberechnung der Transformation in Abb. 5A und 5B dargestellt.

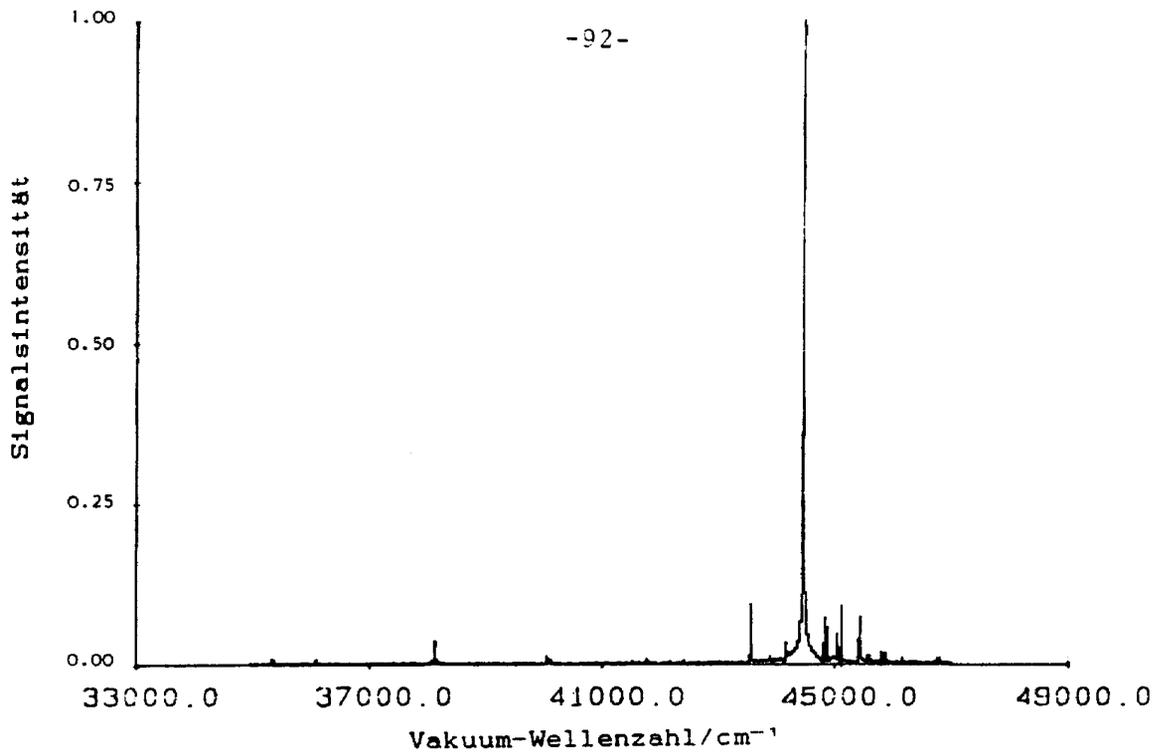


Abb. 4A Kupfer-Spektrum bei sehr niedriger Auflösungsgrenze. Kein Filter
 Argon-Druck: 800 Pa. Strom: 60mA

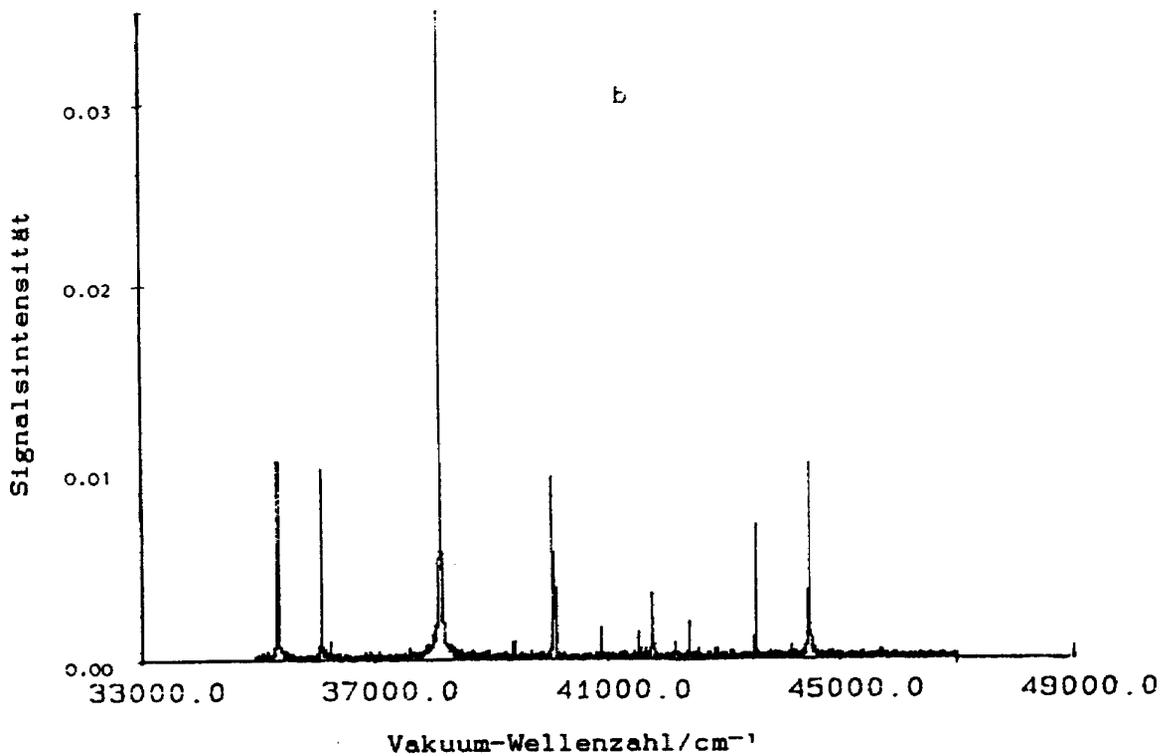


Abb. 4B Kupfer-Spektrum bei sehr niedriger Auflösungsgrenze. UG5 Filter
 Argon-Druck: 800 Pa. Strom: 60mA

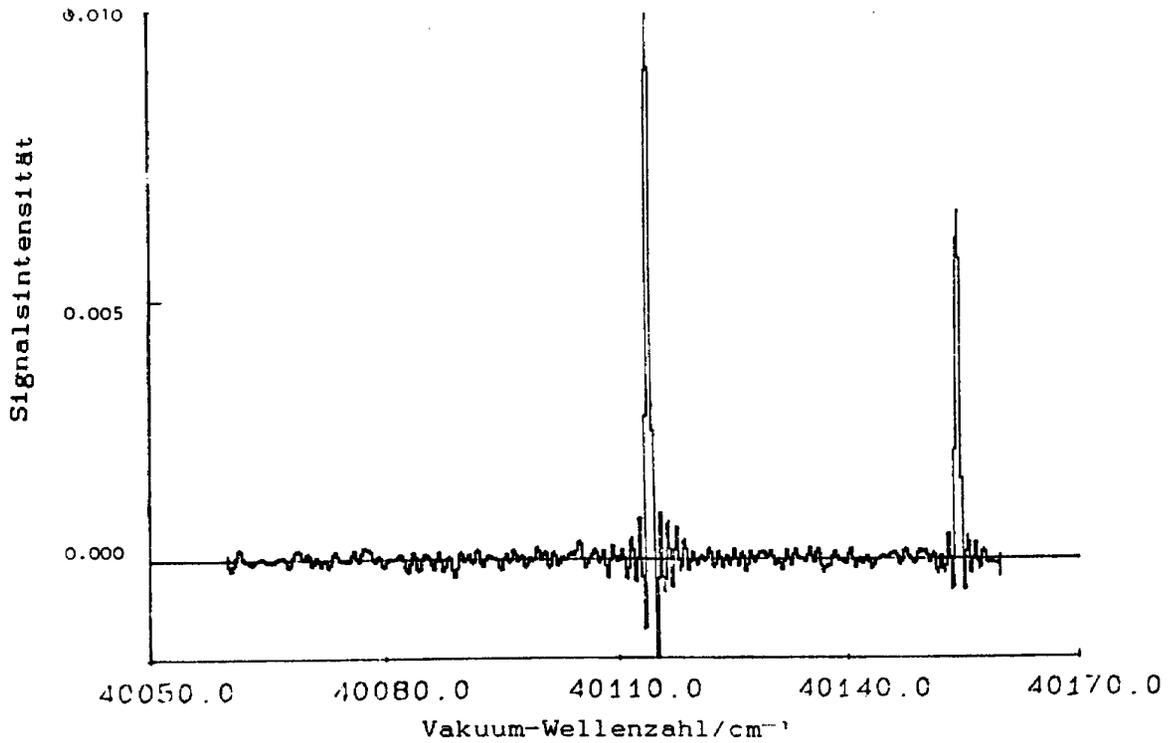


Abb. 5A Teil des Kupfer-Spektrums, Auflösungsgrenze: 0.48 cm⁻¹. Kein Filter
Argon-Druck: 800 Pa. Strom: 60mA

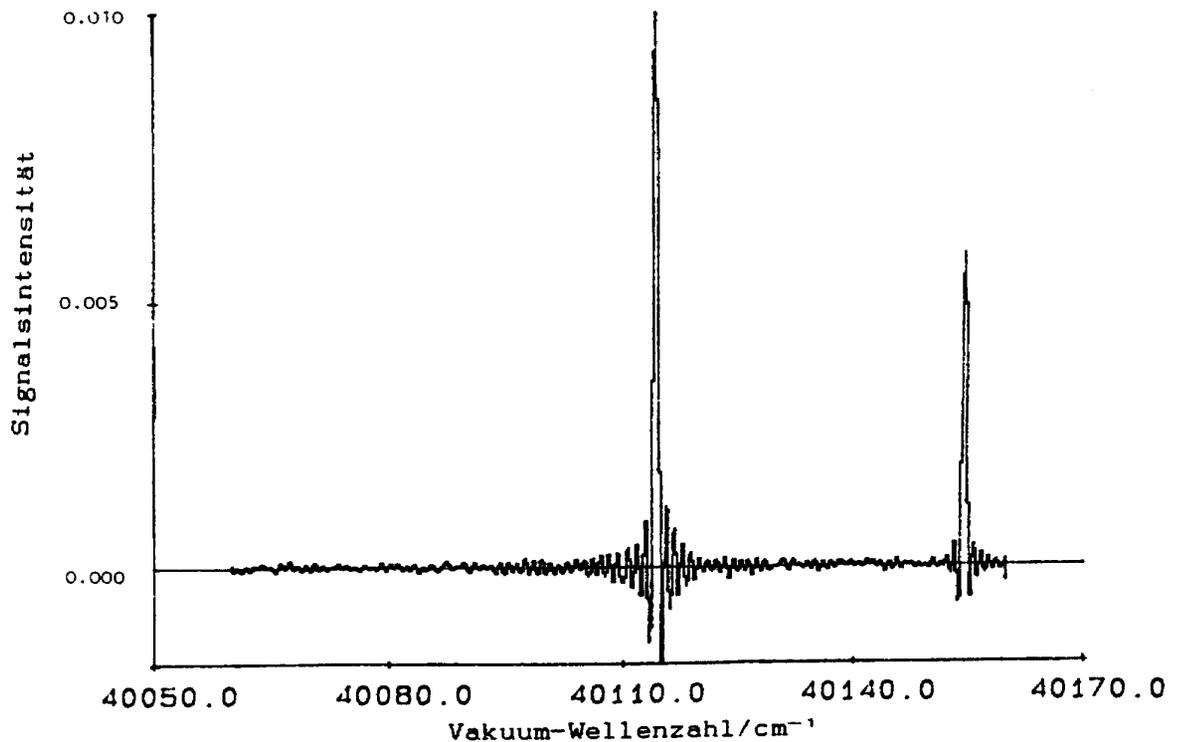


Abb. 5B Teil des Kupfer-Spektrums, Auflösungsgrenze: 0.48 cm⁻¹. UG5 Filter
Argon-Druck: 800 Pa. Strom: 60mA

Die Spektrallinienbreiten sind viel niedriger als die FWHM der Gerätefunktion. Man hat eine schwache Apodisation benutzt, und die Linienebenmaxima sind deutlich erkennbar.

4. Zusammenfassung.

Die Glimmentladungslampe nach Grimm und FT-Spektrometer lassen sich sehr befriedigend kombinieren. Es ist leicht, die spektrale Auflösung hoch genug zu wählen, um wahre Linienprofile aufzuzeichnen. Das gesamte Spektrum in einem gegebenen Spektralgebiet wird aufgenommen; man kann ausgewählte Wellenlängenbereiche studieren, und wenn nötig, können andere Teile des Spektrums später über eine erneute Transformation erhalten werden. Ein ausführliches Studium der Linienstruktur und der Überlagerung von Linien ist möglich, um Fehler zu reduzieren.

Das Rauschniveau der Lampe ist ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen niedrig. Dieses System ist nicht für den Nachweis der Spurenelemente geeignet, sondern wird für schnelle Analysen bei höheren Stoffkonzentrationen weite Verbreitung finden. Weitere Versuche sind beabsichtigt.

Literatur

- FAIRES, L. M.: Anal. Chem. 58 (1986) 1023A.
SPILLANE, D. E. M., SNOOK, R. D., THORNE, A. P. u. WHEATON, J. E. G.:
J. Anal. Atom. Spectrom. 2 (1987) 591.
THORNE, A. P.: J. Anal. At. Spectrom. 2 (1987) 227.
THORNE, A. P., HARRIS, C. J., WYNNE-JONES, I., LEARNER, R. C. M.
u. COX, G.: J. Phys. E. 20 (1987) 54.

Application of Modulation Technique to Glow Discharge
Spectrometry

K. Wagatsuma and K. Hirokawa

Institute for Materials Research, Tohoku University,
Katanira 2-1-1, 980 Sendai, Japan

1. A Grimm type glow discharge lamp and a voltage modulation

A voltage modulation technique was applied to the high sensitivity measurement in atomic emission spectrometry using a glow discharge source. The emission from the glow discharge plasma can be modulated by a cyclic variation in input power to effect discrimination against the predominant noise source on the discharge. Compared to a dc detection method, the signal-to-noise ratio was improved by a factor of 20-50. It was found that the relative intensities of the emission lines from sputtered elements were enhanced with the voltage modulation method. This indicates that the sputtering process is greatly affected by the modulation.

Modulation spectroscopy, with which faint signals can be selectively detected in the presence of the high background levels/or excessive noise, has been successfully applied to several spectroscopic methods (1,2,3,4). In glow discharge spectrometry with a Grimm type lamp (5), an applied-voltage modulation technique was applied to gain enhancement of the intensities of emission lines. By periodically varying the voltage supplied to a glow discharge tube, the radiation emitted from the glow discharge plasma can be modulated according to the period of input power. The modulated radiation can be selectively detected with a phase-sensitive detection method.

Figure 1 shows a schematic diagram of supplied voltage patterns. While a glow discharge lamp has been operated in a direct voltage mode (Fig. 1a), an alternating voltage (ac) is superimposed on a dc bias voltage (V_0) for the purposes of modulation (Fig. 1b). The amplitude of the alternating wave is relatively small compared to the bias

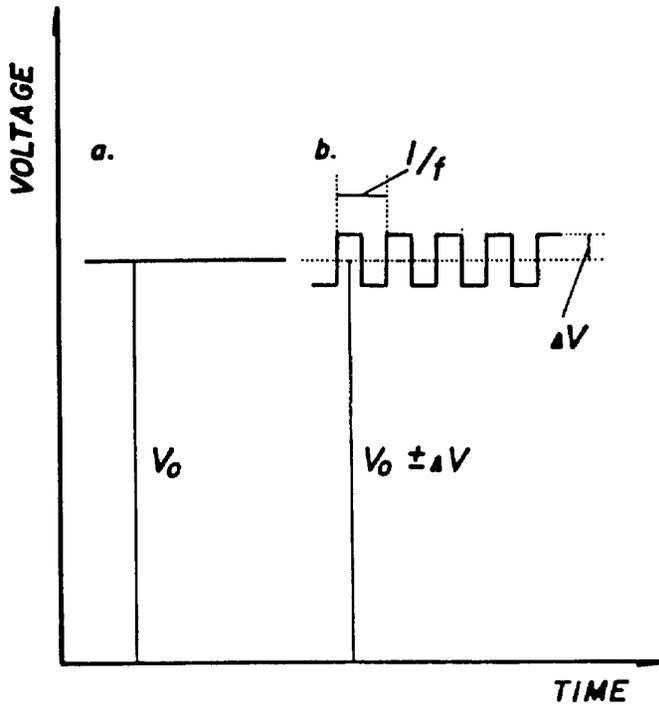


Fig. 1. Wave patterns of input voltage for (a) a dc amplification method and (b) a voltage modulation method.

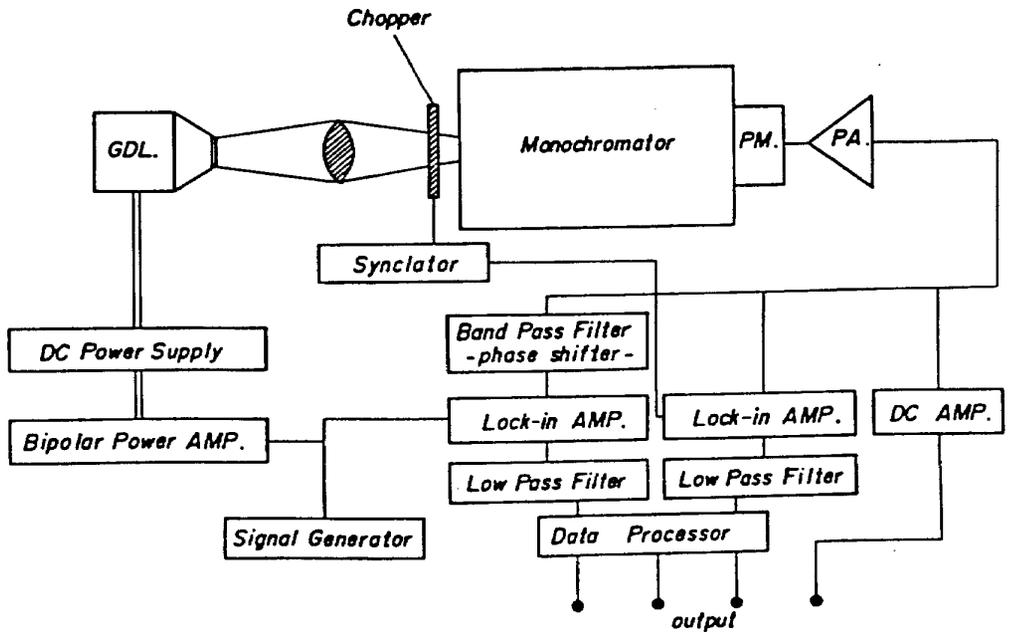


Fig. 2. Schematic diagram of the modulation spectrometer: GDL, glow discharge lamp; PM, photomultiplier; PA, preamplifier.

voltage. If these voltage patterns ($V_0 \pm \Delta V$) are supplied to the lamp, the excitation temperature of the plasma is expected to vary periodically. Therefore, the radiation emitted from the plasma can be modulated according to the frequency of the ac voltage.

A schematic diagram of the apparatus is shown in Fig.2. The wave patterns of input power were generated with a dc power supply and a series-connected bipolar power amplifier. The radiation from the glow discharge lamp was dispersed with a grating spectrometer. The modulated signals were obtained from the overall signals with a lock-in amplifier tuned to the modulation frequency.

Figure 3 shows semilog plots of the observed intensities against the modulation frequency when Cu I 324.7 and 327.4 nm are monitored as the analytical emission lines. The detection efficiency of the phase detector in our lock-in amplifier decreases in the very low frequency range (below 50 Hz). Therefore, it is considered that the decrease in the detectable signals results from the reduced efficiency of the phase detector. On the other hand, the sensitivity drops which appear in the relatively high frequency side (more than 1 kHz) are related to atomic excitation and/or sputtering processes created with ac voltages in the glow discharge plasma. Accordingly, as the modulation frequency increases, the Ar^+ ions will be less able to follow the rapid variations in input voltage.

The amplitude of the ac voltage (ΔV in Fig.1) is also an important experimental factor. When the frequency is fixed, the peak intensity measured with the applied voltage modulation technique (AVM) increases monotonically with the amplitude of the ac component. However, an increase in the ac component also provides an overall increase in average power to the glow discharge lamp.

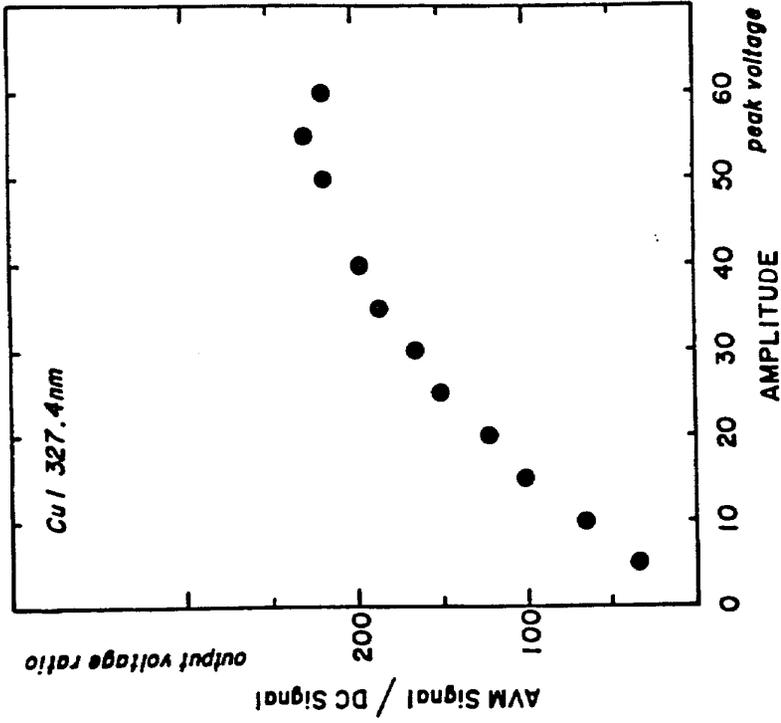


Fig. 4. Relation between the amplitude of the ac component and the output signal ratio (AVM/dc) at Cu I 327.4 nm: the dc lamp current gradually increases with the amplitude, that is, from 7.6 to 10.4 mA; dc bias voltage, 365 V; modulation frequency, 130 Hz.

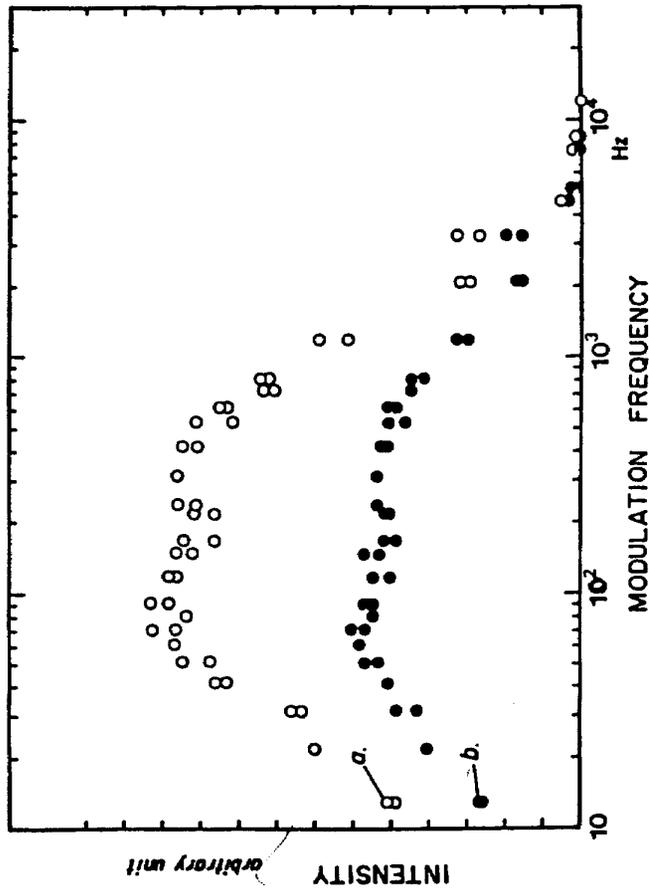


Fig. 3. Modulation frequency dependence of the peak intensities of (a) Cu I 324.7 and (b) Cu I 327.4 nm: dc bias voltage, 350 V; dc lamp current, 5.8 mA; amplitude of the ac component, ± 10 V.

If the AVM signals vary with the amplitude but only a small change in the dc signals occurs, variation of AVM amplitude can contribute to the net modulation effects. Figure 4 shows the relation between output voltage ratio (AVM signals/dc signals) and the amplitude of ac voltage. The output voltage ratio rises up to the amplitude of ca. $40V_{\text{peak}}$, indicating that the maximum modulation effect is obtained at more than $40 V_{\text{peak}}$. With the AVM technique, the modulated components can be discriminated from the total emissions. As shown in Fig.5(2), an AVM spectrum was recorded over the wavelength range from 340 to 290 nm when copper cathode was sputtered under very low power discharge conditions (280 V dc, 400 mW). A dc spectrum was also monitored under the same conditions (Fig. 5(1)). While two copper emission lines (Cu I 324.7 and 327.4 nm) clearly appear on the AVM spectrum, these intensities are comparable to the level of the background fluctuations on the dc spectrum (see x5 expansion chart in Fig.5). A series of emission lines which exists over the range of wavelength from 320 to 300 nm is assigned to a band spectrum of OH radicals (6). Although these radicals are created from minor impurities in the lamp, the band spectra are easily emitted even when input power is very weak. By use of the AVM method, the signal-to-noise ratios for these Cu lines were improved by a factor of 20 - 50.

When a copper target was sputtered at 380 V (3.8 W), the AVM and the chopper modulation (CM) spectra, with which the signal-to-noise ratios increases by a factor of more than 10 compared to the DC method, were recorded in the wavelength range from 300 to 380 nm as shown in Fig.6(1) and Fig. 6(2). The emission lines at 282.2 and 295.8 nm can be assigned to the electronic transitions of copper atoms and lines at 297.6 and 294.0 nm to argon lines. It is found that when the relative intensities of Cu I to Ar II emission lines are calculated, these intensities measured by the AVM method are rather different from the corresponding values

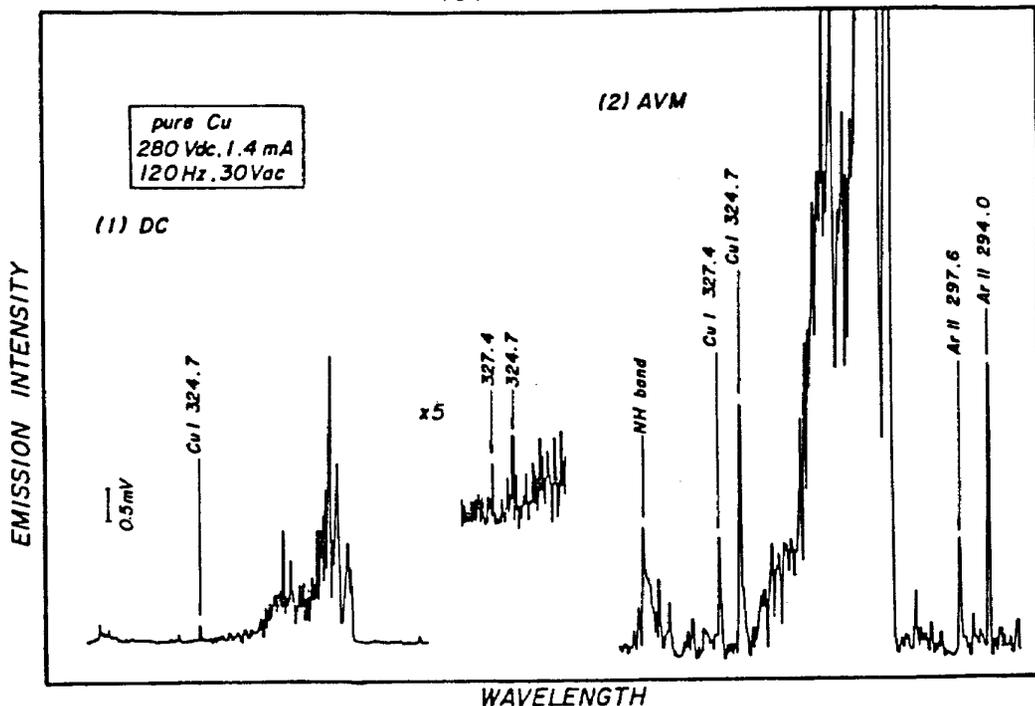


Fig. 5. AVM spectrum (2) and dc spectrum (1) of Cu I 327.4 and 324.7 nm emission lines: dc bias voltage, 280 V; dc lamp current, 1.4 mA; modulation frequency, 120 Hz; amplitude of the ac component, ± 30 V.

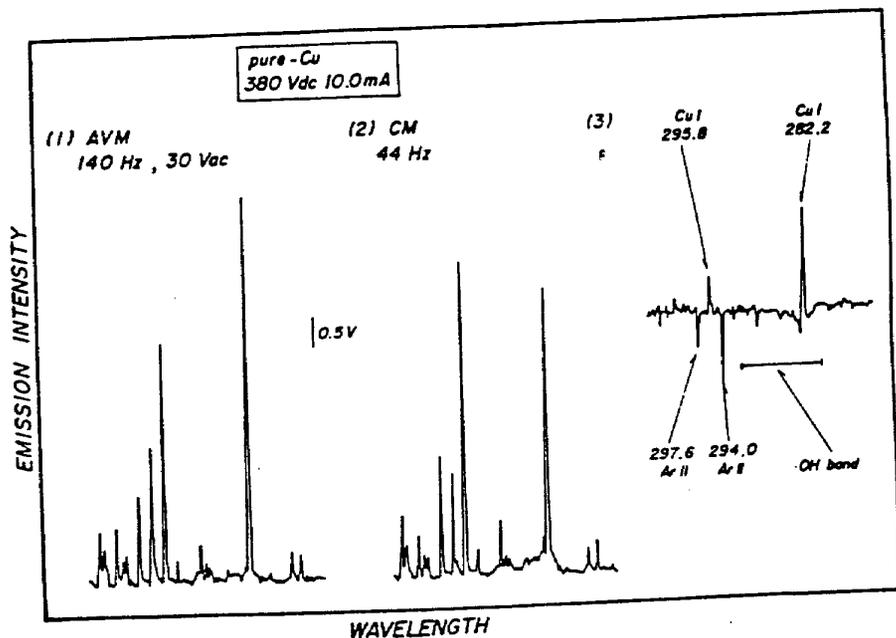


Fig. 6. AVM spectrum (1) and CM spectrum (2) of Cu I and Ar II emission lines in the wavelength range 300–280 nm. The intensity difference spectrum (3) is computed from (AVM - CM) with a data processor: dc bias voltage, 380 V; dc lamp current, 10.0 mA; voltage modulation frequency, 140 Hz; amplitude of the ac component, ± 30 V; chopper frequency, 44 Hz.

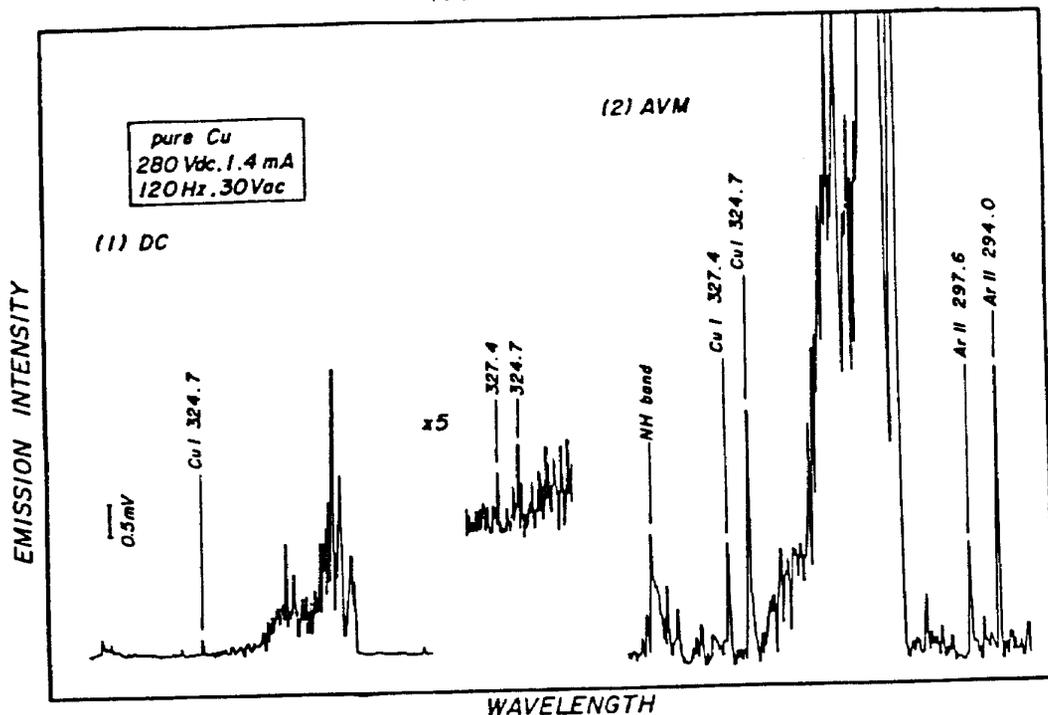


Fig. 5. AVM spectrum (2) and dc spectrum (1) of Cu I 327.4 and 324.7 nm emission lines: dc bias voltage, 280 V; dc lamp current, 1.4 mA; modulation frequency, 120 Hz; amplitude of the ac component, ± 30 V.

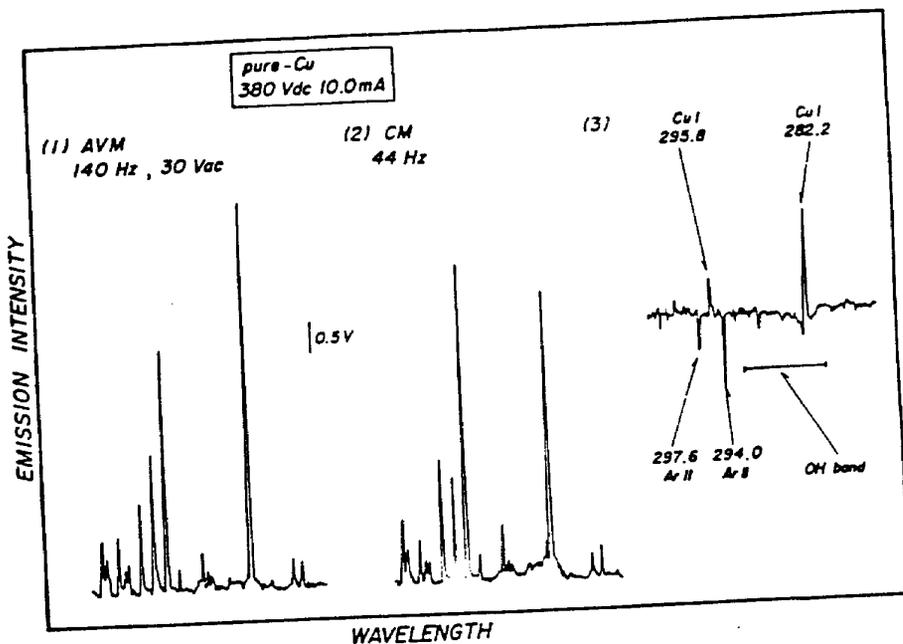


Fig. 6. AVM spectrum (1) and CM spectrum (2) of Cu I and Ar II emission lines in the wavelength range 300-280 nm. The intensity difference spectrum (3) is computed from (AVM - CM) with a data processor: dc bias voltage, 380 V; dc lamp current, 10.0 mA; voltage modulation frequency, 140 Hz; amplitude of the ac component, ± 30 V; chopper frequency, 44 Hz.

by the CM method. For example, the intensity ratio (Cu I 282.2/Ar II 294.0 nm) is estimated to be 1.6 for the AVM detection, and 0.90 for the CM detection, respectively.

The intensity difference spectrum (AVM -CM), which is computed with a data processor, is also shown in Fig.6(3). The copper emission lines appear upward from the base line level. The broad band near 283 nm, which is assigned to OH radicals (6), can be distinguished from the Cu I intense line at 282.2 nm, because this band structure appears downward.

2. Three electrodes hollow cathode lamp and a voltage modulation

A modulated hollow cathode lamp which consists of three electrodes is investigated. A discharge power supplied between the intermediate electrode and anode generates the hollow cathode plasma in the intermediate electrode with a pulsed discharge mode. Sample atoms sputtered from the cathode surface are controlled with a bias voltage supplied between the cathode (sample) and intermediate electrode. Emission intensities from the sputtered particles strongly depend on a variation in the bias voltage, whereas those from gas species hardly change. It is suggested from this effect that the emission lines of the sample atoms are selectively detected from the total emission signals.

A dual-cathode discharge tube, which consists of three electrodes, is investigated. Our lamp can be characterized by the following points:

- (1) The hollow cathode plasma is generated in the intermediate electrode and the sample atoms are sputtered into the plasma due to the supply of bias voltages. Therefore, plate or block samples are available.

- (2) The voltages supplied between the intermediate electrode and the cathode (sample) can be modulated with a square wave form. Accordingly, the sputtering processes are controlled periodically without the influence on the main plasma conditions which are regulated with the discharge power provided between the anode and intermediate electrode. This effect leads to the selective detection of spectral lines from sputtered particles (sample atoms). Spectral lines emitted from the plasma gases or molecular bands of the impurity gases in the discharge tube such as N_2 and H_2O could disappear with a phase selective detection technique using a lock-in amplifier.

Figure 7 shows a cross section of the discharge lamp which is similar to Grimm type schematically illustrated. The lamp consists of three parts; namely, anode, intermediate electrode, and cathode (sample). These electrodes are isolated with PTFE insulators respectively. The intermediate electrode can be easily demounted and interchanged and is made from aluminium. The anode and the housing of the lamp are made from copper-zinc alloy (α -brass). The distance between the anode and intermediate electrode is adjusted to be about 1 mm and that between the intermediate electrode and cathode 0.1 - 0.2 mm. The lamp is evacuated to 4.0 - 2.0 Pa by oil rotary pumps and then argon gas (more than 99.9995% purity) is introduced and continuously flows during the measurement.

A schematic diagram of the apparatus is illustrated in Fig. 8. The hollow cathode discharge plasma which is created in the intermediate electrode results from the pulsed voltage supplied between the anode and intermediate electrode. The wave patterns of the pulsed discharge is a

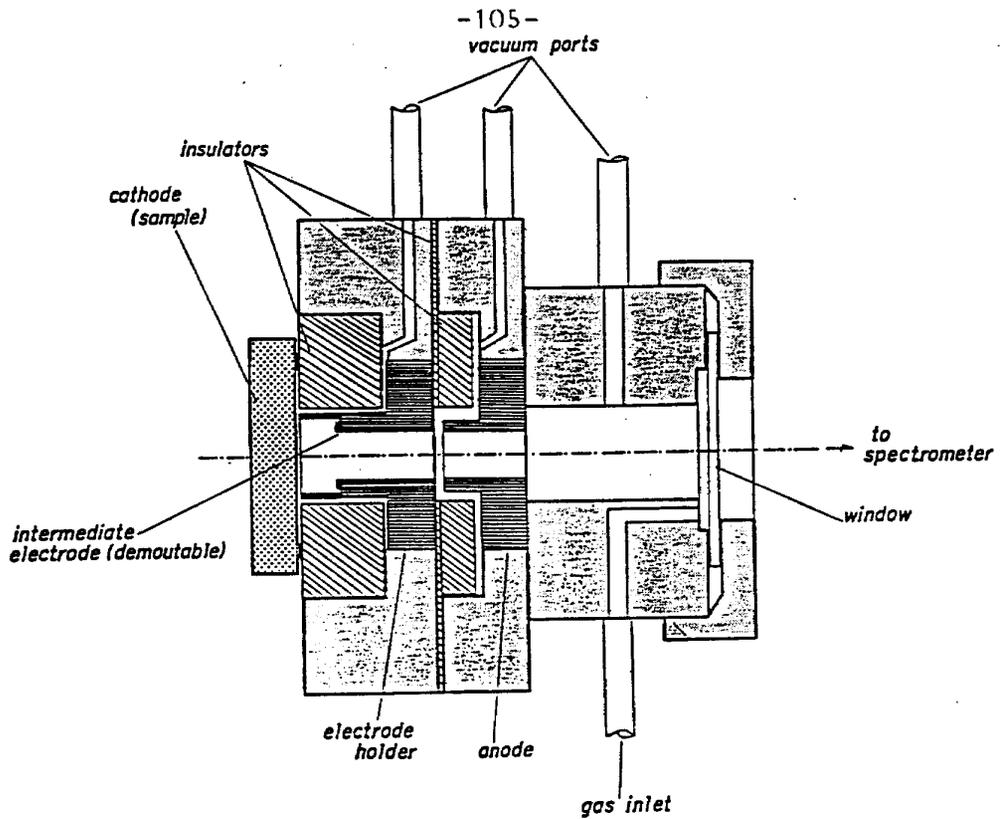


Fig. 7.
Schematic cross-section diagram of a hollow cathode discharge lamp employed

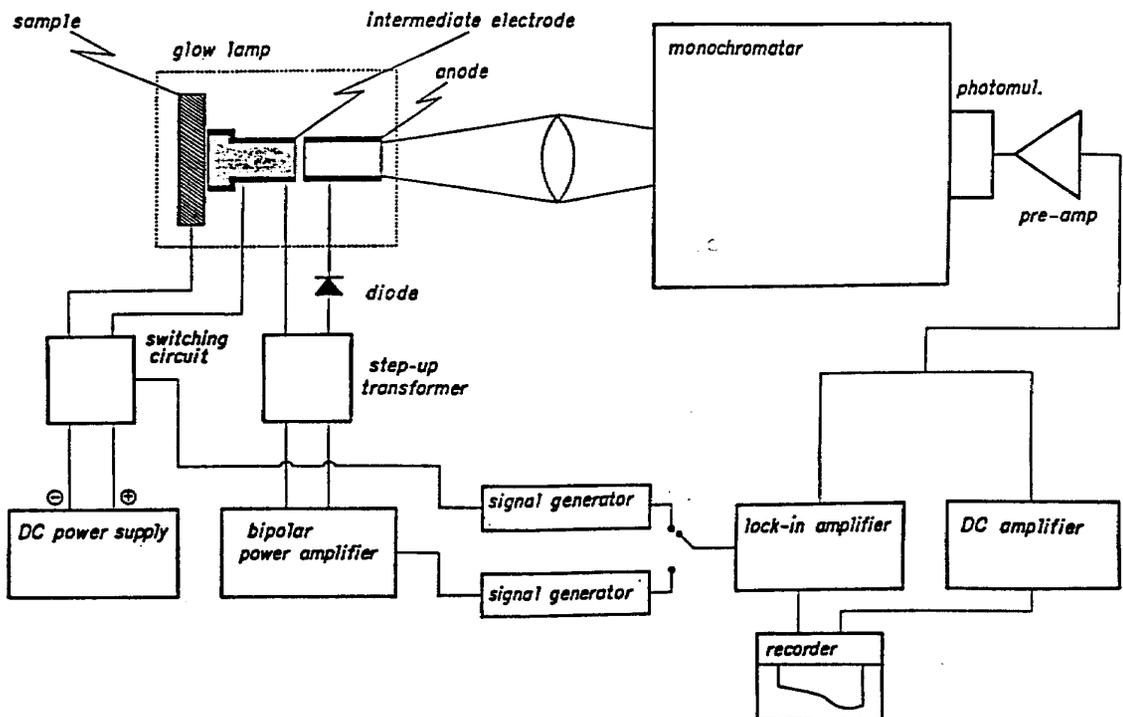


Fig. 8. Block diagram of apparatus

rectified half-sine wave form as denoted in Fig. 9(a). The peak voltage (V_a^{peak}), the average voltage (V_a^{av} or V_a), the average discharge current (I_a^{av} or I_a), and the frequency (f_a) are the parameters for determining the characteristics of this plasma. As illustrated in Fig.9(b), the wave patterns of the bias voltage are square wave form. The frequency (f_b) of the bias voltage which is different from that of the plasma (f_a) is predetermined.

The spectral lines emitted from the lamp would be expected to be doubly modulated at the frequency of f_a and f_b . The excitation processes in the plasma could be modulated at f_a while the sputtering discharge is modulated at f_b . Therefore effects of the frequency, the currents and the voltages (f_a , f_b , I_a and V_b) on the emission intensities were examined as well as the case of Fig.3 and Fig.4. It is clearly found that the emission intensities of sputtered materials and plasma gas monotonously increase with the discharge currents. The bias voltage makes the argon ions draw and accelerate to a sample surface from which sputtered particles are ejected, and high bias voltage could contribute to an increase in the number of sputtered particles. However, emission intensities of some Ar II lines are almost constant, independent of the bias voltage. Accordingly, it is concluded that only the sputtering process in the lamp can be regulated by a variation in the bias voltage. Further it is found that the emission line is hardly observed when the component modulated at f_b is selected from the total emission signal.

These phenomena can be applied as a technique to detect selectively emission lines of the sputtered particles from the total signals.

An example is shown in Fig.10. These spectrum charts are observed with two modulation detection modes when pure tungsten is used as the cathode sample. In addition to intense

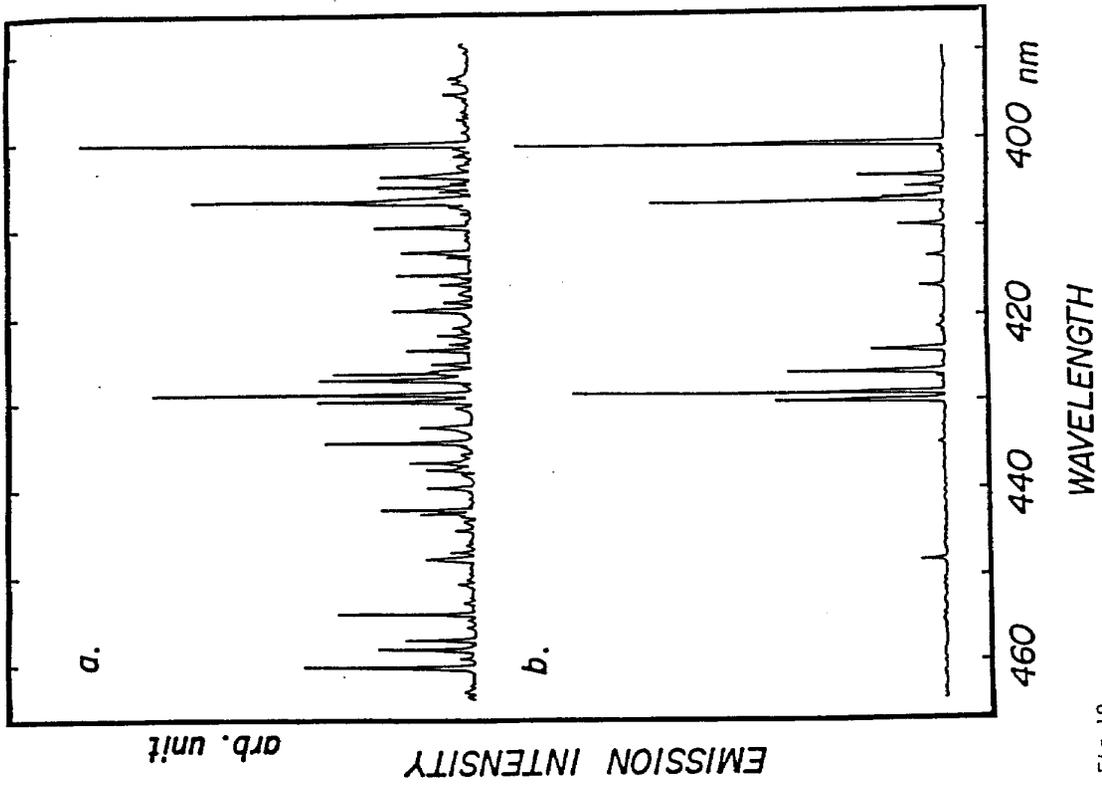


Fig. 10.

Spectrum of pure tungsten detected with (a) dc amplification method and (b) f_b -modulation mode. Argon pressure, 2.7×10^{-2} Pa (fixed); frequency (f_a) and average current (I_a) of hollow cathode discharge 810 Hz/80 mA; frequency (f_b) and amplitude (V_b) of bias voltage, 270 Hz/7.00V

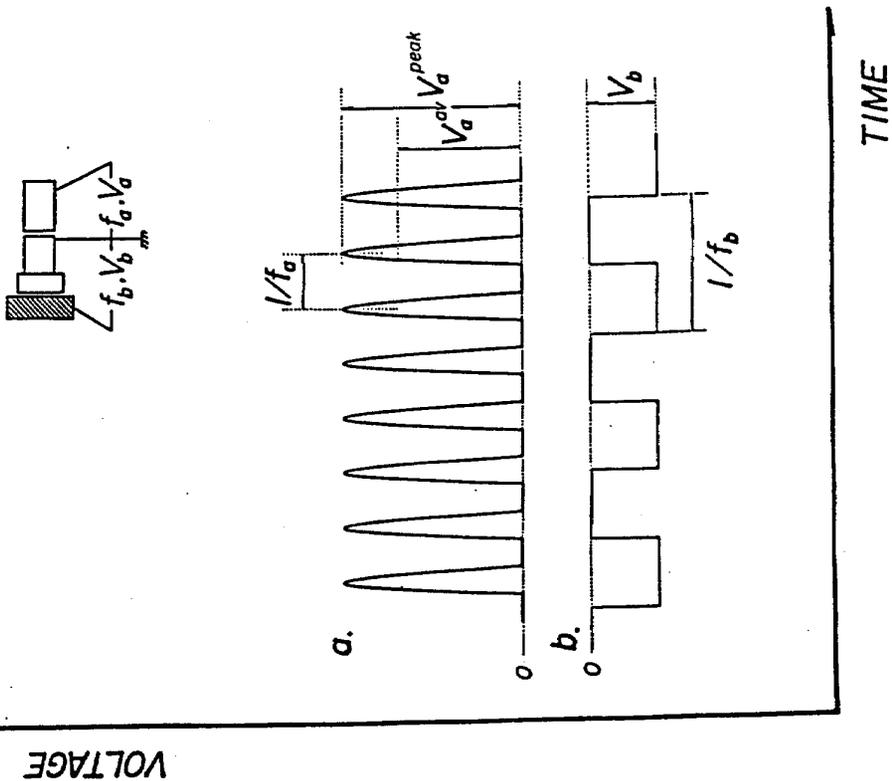


Fig. 9.

Wave patterns of input voltages: (a) discharge voltage supplied between the anode and intermediate electrode and (b) bias voltage supplied between the intermediate electrode and cathode (sample). Subscript (a) means characteristics of the hollow cathode discharge and subscript (b) the bias voltage.

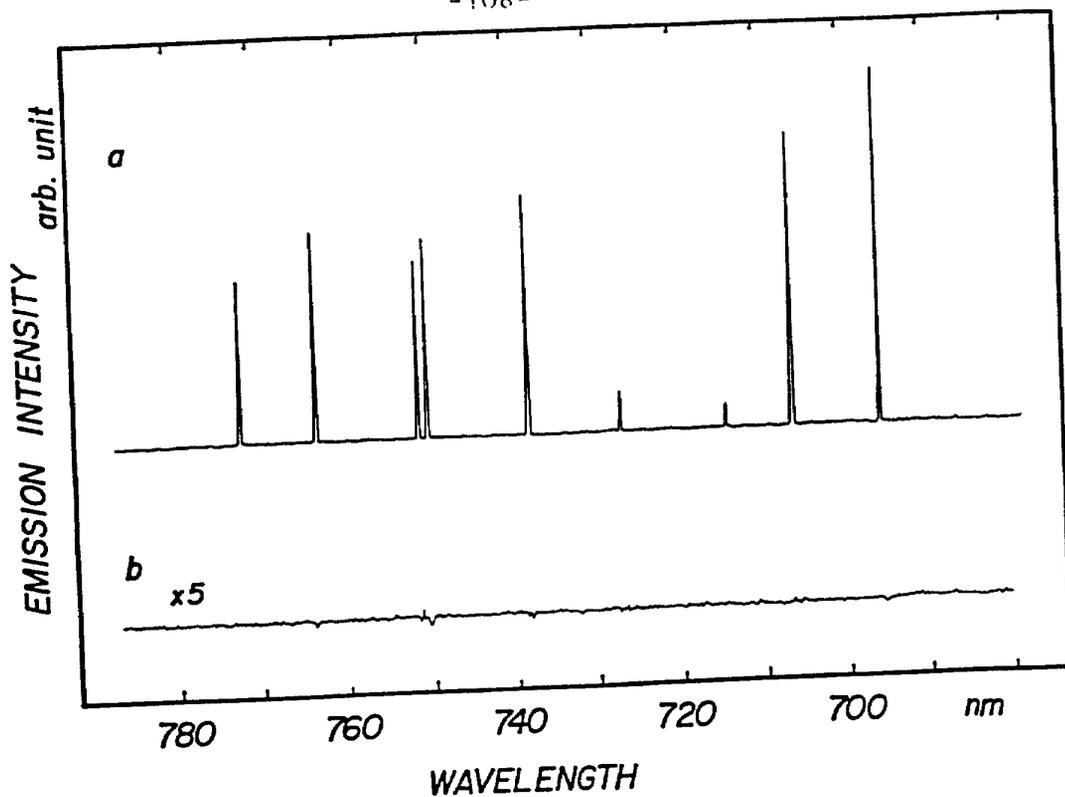


Fig.11. Ar I emission lines detected with (a) f_0 -modulation mode and (b) f_b -modulation mode in the visible wavelengths. Operating conditions of the lamp are the same those of the previous figure. Pure tungsten is employed as the cathode

W I emission lines such as 429.4, 407.4 or 400.0 nm, some weak W I emission lines for example, 421.9 nm, can be identified when detected with f_b -modulation method. In the spectrum with the f_a -modulation method, it is difficult to identify all of these weak W I lines due to overlapping with argon emission lines.

Several Ar I emission lines also appear in visible wavelength regions. Figure 11 shows the Ar I lines recorded in the range from 680 to 780 nm. These Ar I lines can be observed with the f_a -modulation method, whereas these intensities obtained with the f_b -modulation method are negligibly small even though the sensitivity of the lock-in amplifier is expanded by a factor of 5.

- (1) Bradshaw, A.M.; Hoffman, F. Surf. Sci. 1975, 52, 449
- (2) Golden, W.G.; Dunn, D.S.; Overend, J. J. Phys. Chem. 1978 50, 360
- (3) Winefordner, J.D. J. Chem. Educ. 1978, 55, 72
- (4) Johnson, D.J.; Plankey, F.W.; Winefordner, J.D. Anal. Chem. 1978, 50, 360
- (5) Grimm, W. Spectrochim. Acta, Part B 1968, 23B, 443
- (6) Pearse, R.W.B.; Gaydon, A.G. "The Identification of Molecular Spectra", Chapman and Hall: London, 1965.
- (7) Wagatsuma, K.; Hirokawa, K. Anal. Chem. 1985, 57, 2901

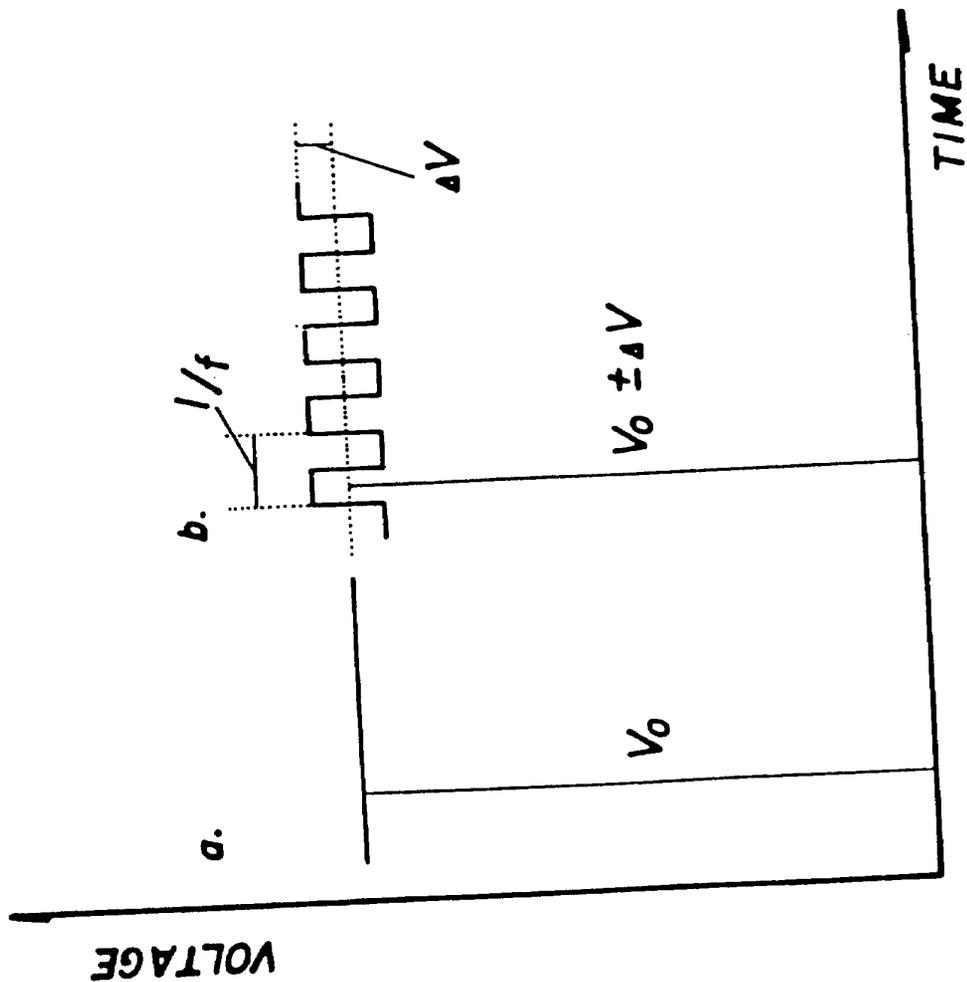


Fig. 1. Wave patterns of input voltage for (a) a dc amplification method and (b) a voltage modulation method.

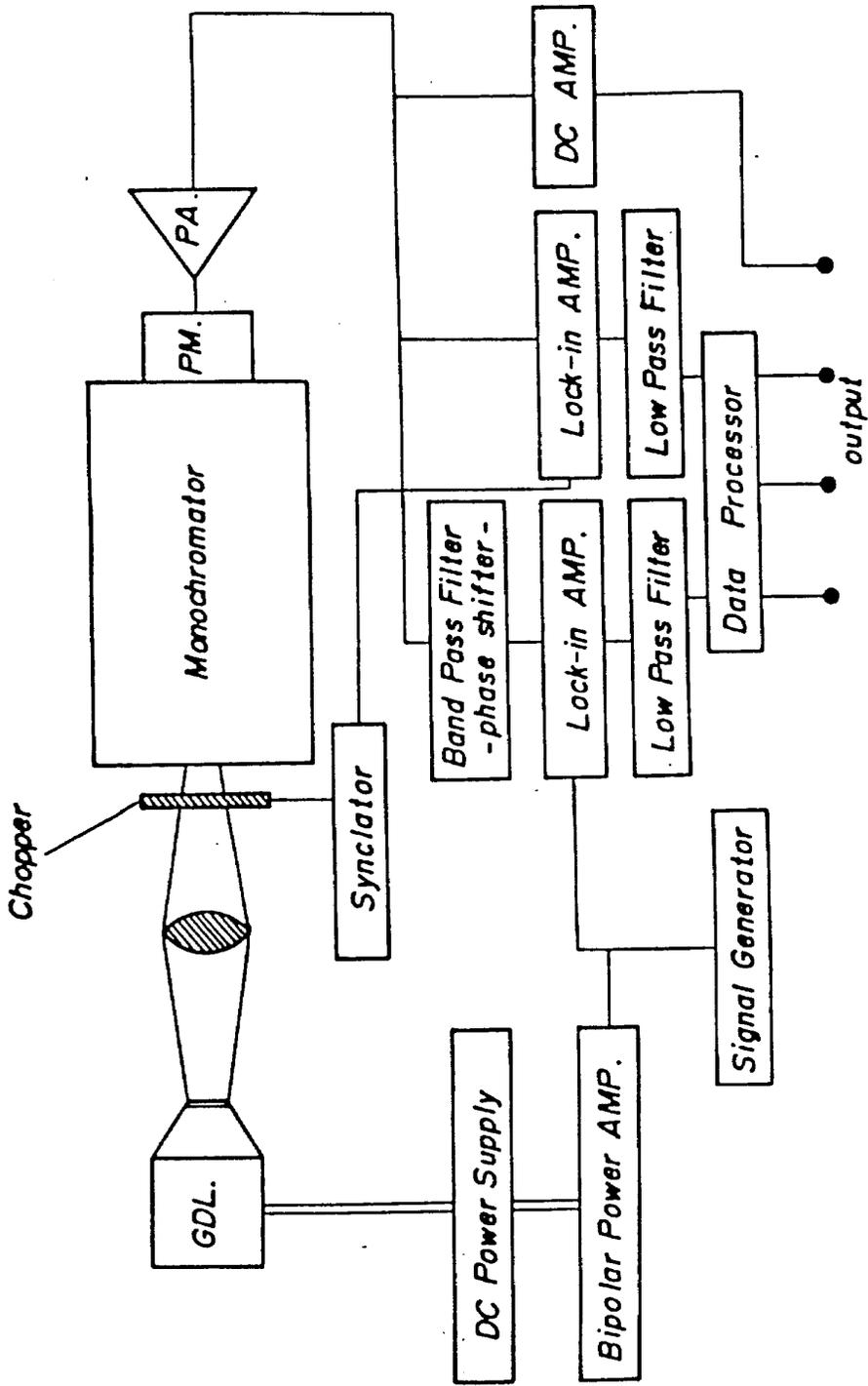


Fig. 2. Schematic diagram of the modulation spectrometer: GDL, glow discharge lamp; PM, photomultiplier; PA, preamplifier.

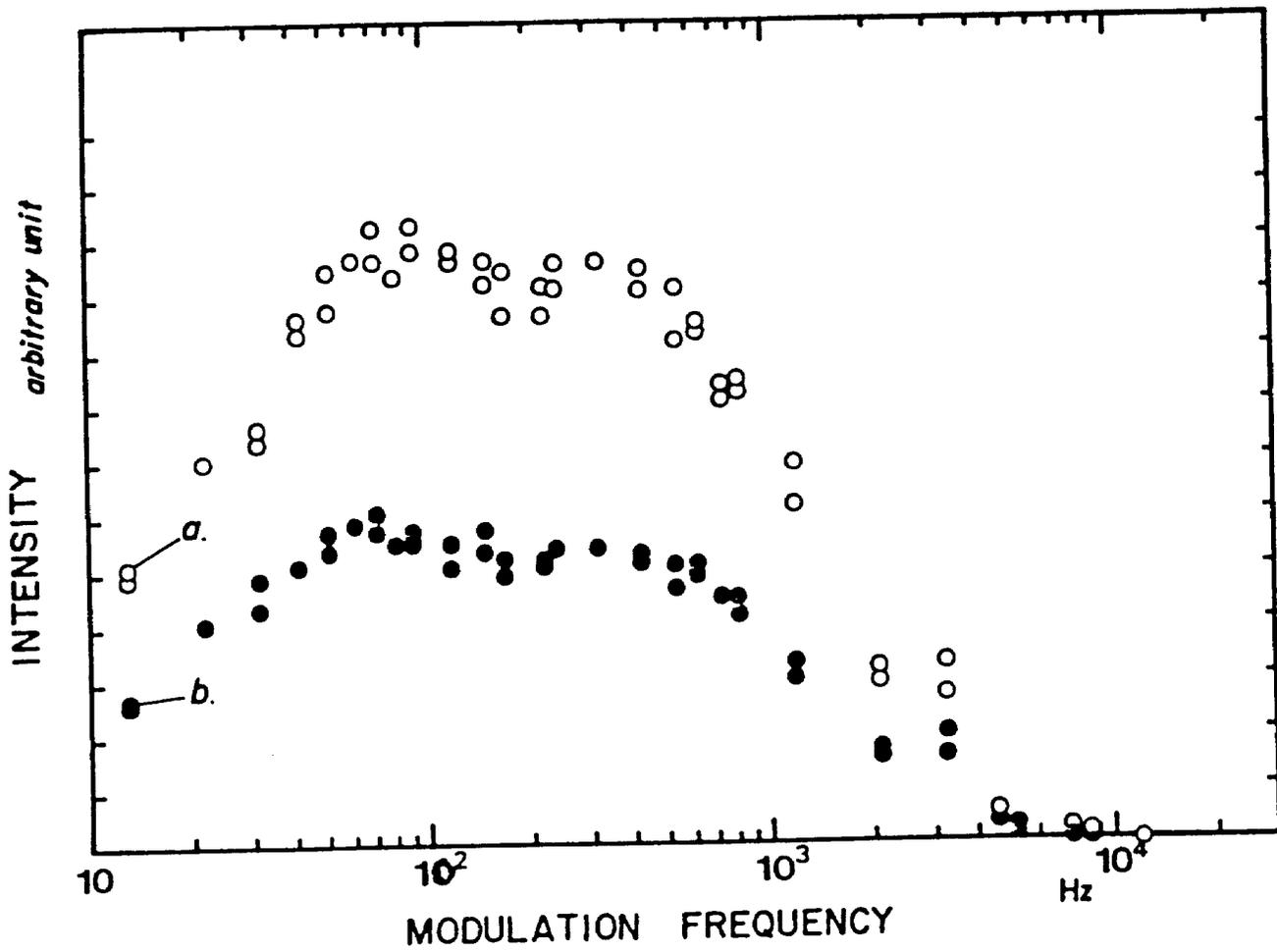


Fig. 3. Modulation frequency dependence of the peak intensity of (a) Cu I 324.7 and (b) 327.4 nm: dc bias voltage, 350 V; dc lamp current, 5.8 mA; amplitude of the ac component, ± 10 V.

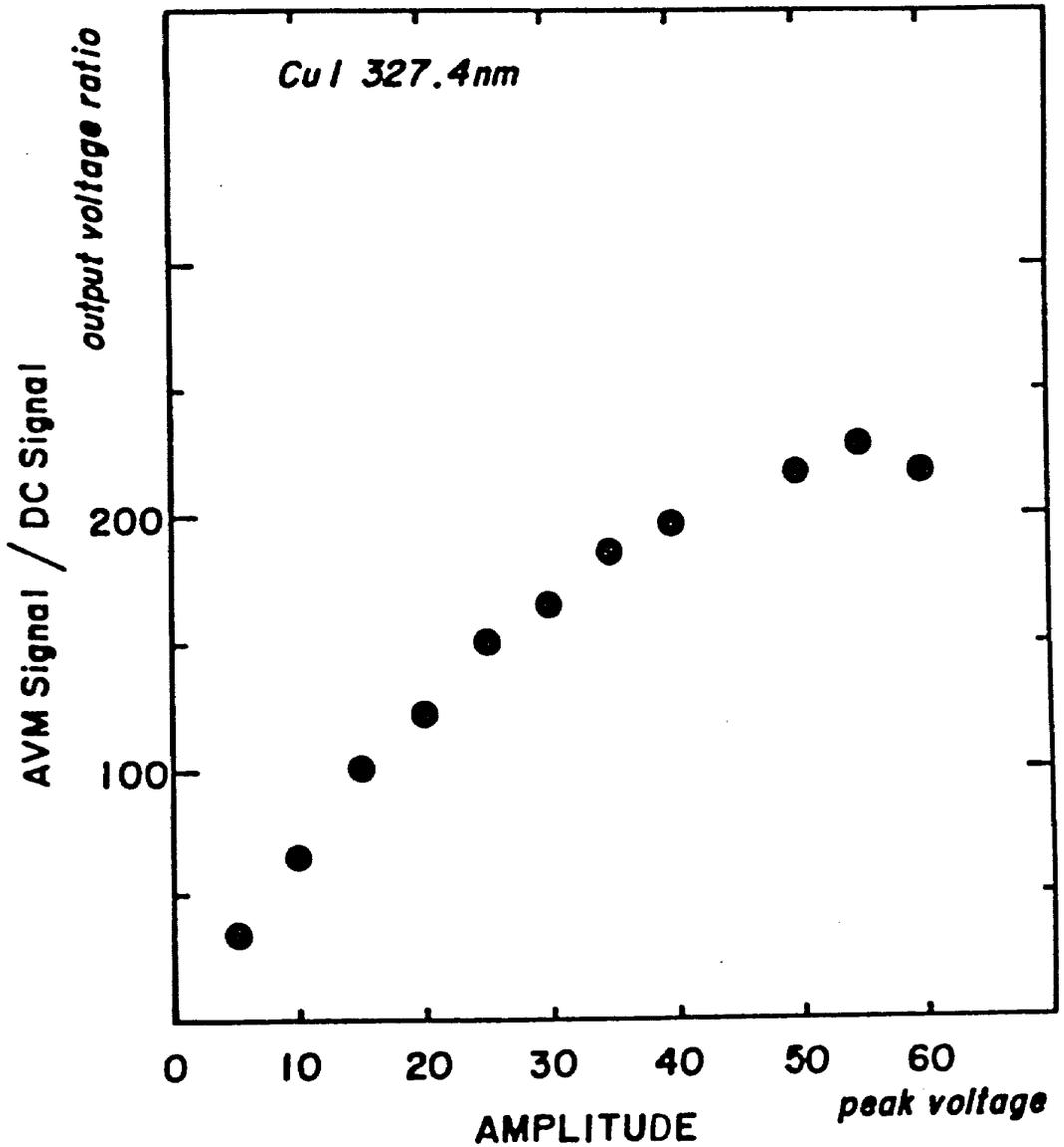


Fig. 4. Relation between the amplitude of the ac component and the output signal ratio (AVM/dc) at Cu I 327.4 nm: the dc lamp current gradually increases with the amplitude, that is, from 7.6 to 10.4 mA; dc bias voltage, 365 V; modulation frequency, 130 Hz.

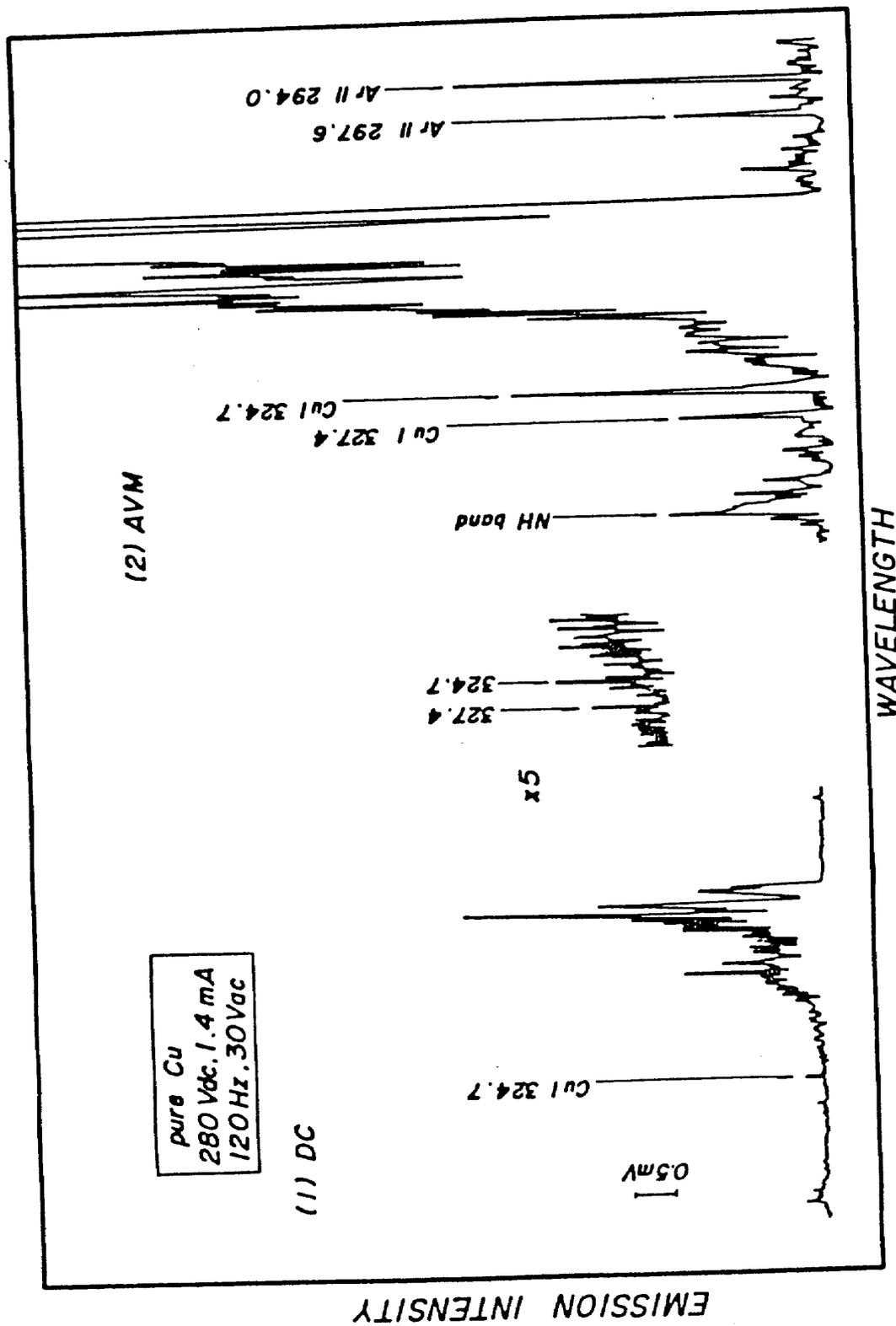


Fig. 5. AVM spectrum (2) and dc spectrum (1) of Cu I 327.4 and 324.7 nm emission lines: dc bias voltage, 280 V; dc lamp current, 1.4 mA; modulation frequency, 120 Hz; amplitude of the ac component,

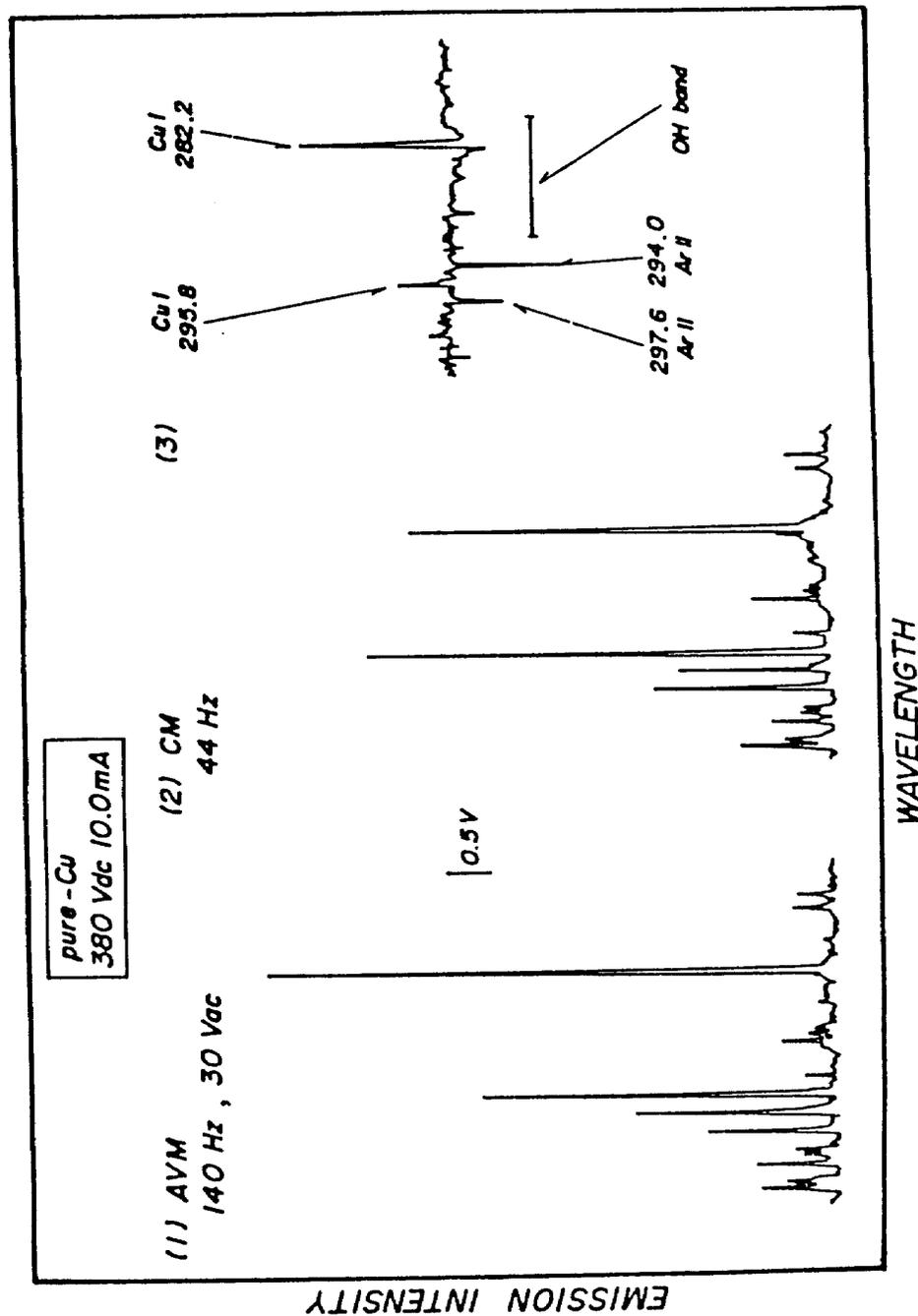


Fig. 6. AVM spectrum (1) and CM spectrum (2) of Cu I and Ar II emission lines in the wavelength range 300-280 nm. The intensity difference spectrum (3) is computed from (AVM - CM) with a data processor: dc bias voltage, 380 V; dc lamp current, 10.0 mA; voltage modulation frequency, 140 Hz; amplitude of the ac component, ± 30

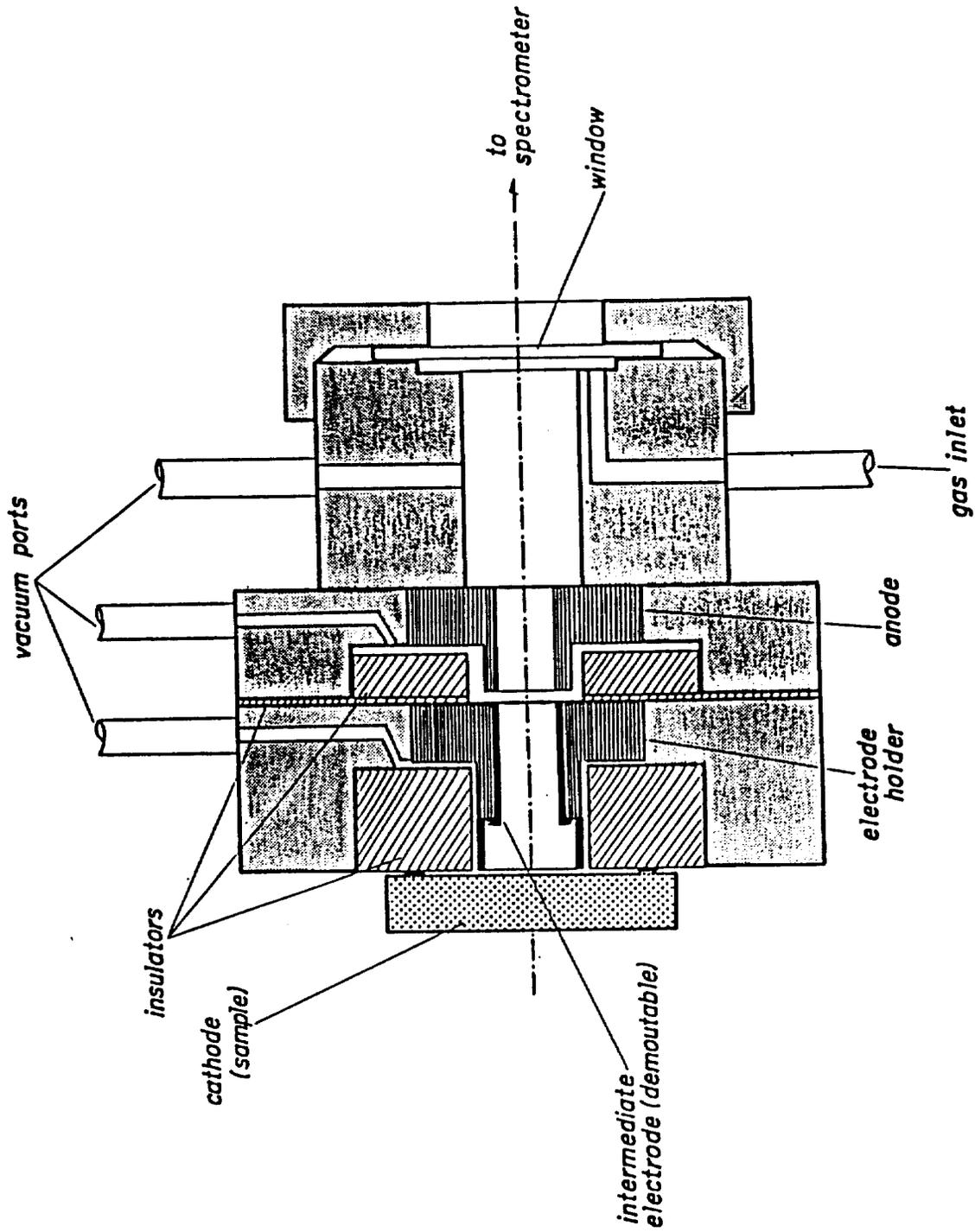


Fig. 7.
Schematic cross-section diagram of a hollow cathode discharge lamp employed

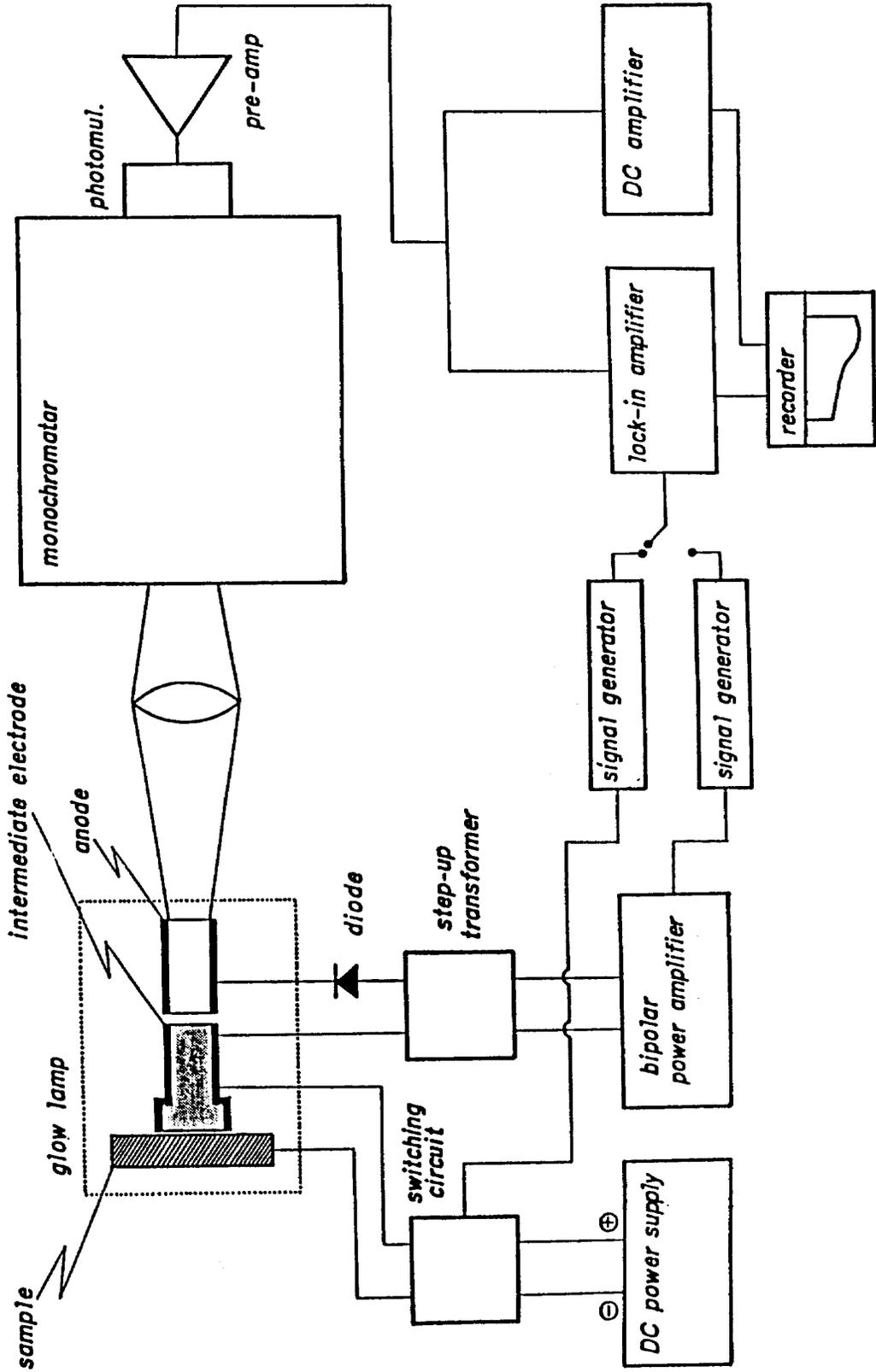


Fig.8. Block diagram of apparatus

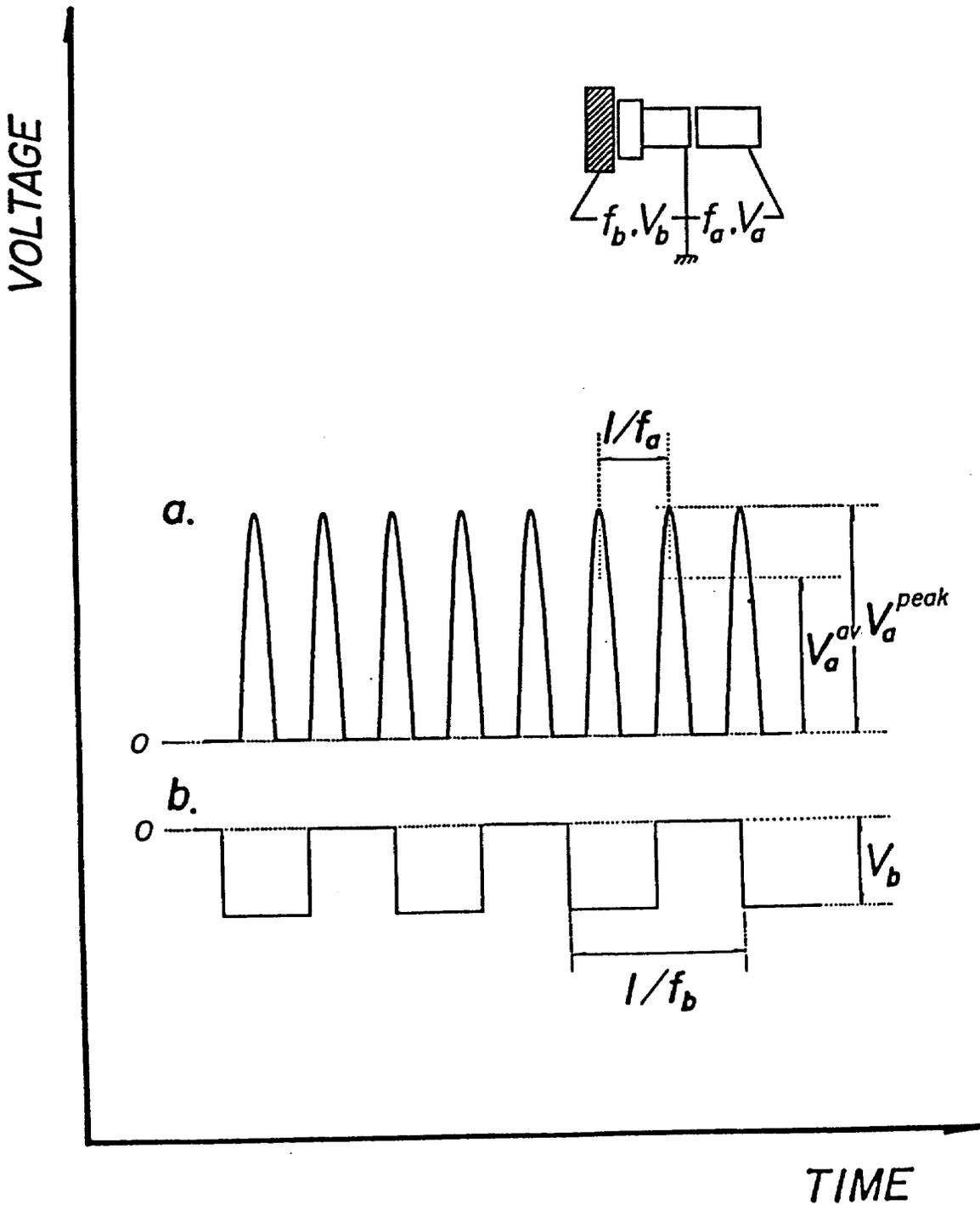


Fig. 9.

Wave patterns of input voltages: (a) discharge voltage supplied between the anode and intermediate electrode and (b) bias voltage between the intermediate electrode and cathode (sample). Subscript (a) means characteristics of the hollow cathode discharge and subscript (b) the bias voltage.

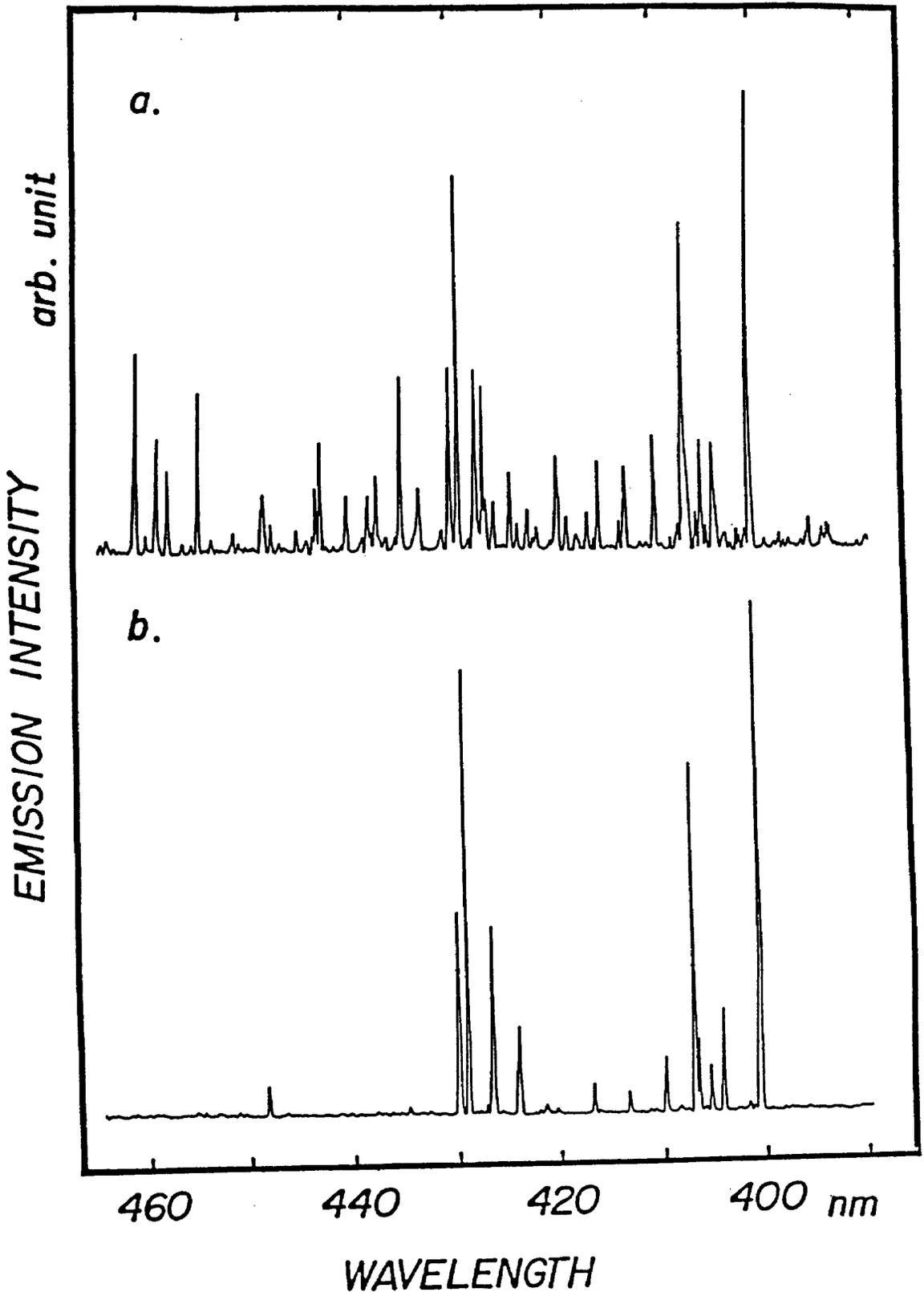


Fig.10.

Spectrum of pure tungsten detected with (a) dc amplification method and (b) f_b -modulation mode. Argon pressure, 2.7×10^2 Pa (fixed); frequency (f_d) and average current (I_d) of hollow cathode discharge 810 Hz/80 mA; frequency (f_b) and amplitude (V_b) of bias voltage, 270 Hz/20V.

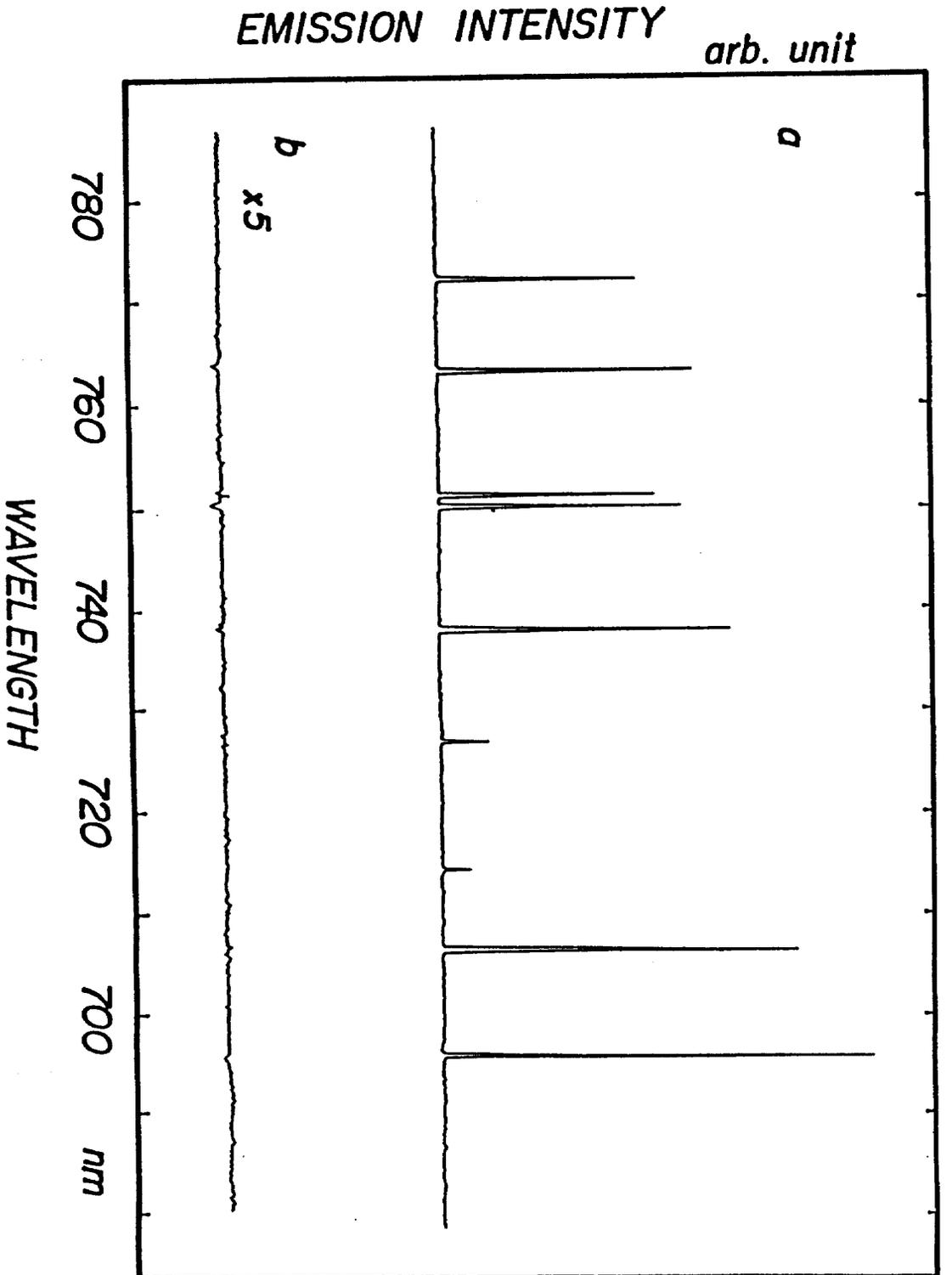


Fig. 11. Ar I emission lines detected with (a) f_d -modulation mode and

(b) f_b -modulation mode in the visible wavelengths. Operating conditions of the lamp are the same those of the previous figure. Pure tungsten is employed as the cathode

AUTOMATISIERUNG DES AUSWERTUNGSVERFAHRENS PHOTOGRAPHISCH DETEKTIERTER
ATOMMISSIONSSPEKTREN

Detlef Schiel

Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig

1 Einleitung

In einem chemischen Laboratorium, dessen analytische Aufgaben so vielfältig sind, wie die des PTB-Laboratoriums für "Allgemeine Chemie", wird auch heute noch sehr häufig die klassische, photographische Detektion von Atommissionsspektren eingesetzt. Sie hat in vielen Fällen Vorteile gegenüber der Verwendung photoelektrischer Detektoren, zumal dann, wenn ein automatisches Auswertungsverfahren der Spektren von Photoplaten mit moderner Datenverarbeitung für die Analyse zur Verfügung steht. In diesem Beitrag wird die Automatisierung der Spektrenauswertung, die zur Zeit in unserem Laboratorium entwickelt wird, vorgestellt und außerdem gezeigt, daß die Verwendung der Glimmentladungstechnik in diesem Zusammenhang besonders vorteilhaft ist.

Eine der Hauptaufgaben des Laboratoriums für "Allgemeine Chemie" ist die chemische Analytik von Materialien für die anderen wissenschaftlich-technischen Laboratorien der PTB. Diese Materialien sind sehr unterschiedlich und die analytische Aufgabenstellung variiert von der Identifikation durch Bestimmung der Hauptbestandteile bis zur vollständigen Zusammensetzungsbestimmung auch im Spurenbereich. Im Gegensatz dazu analysieren viele Laboratorien in der Industrie, z.B. im Rahmen von Produktkontrollen, meist nur wenige Probenarten nahezu gleichbleibender Zusammensetzung, allerdings in großer Stückzahl. Während diese Laboratorien einen der speziellen Meßaufgabe optimal angepaßten Meßplatz aufbauen können, ist das wegen der Vielfalt der Probleme bei uns nicht möglich. Es werden vielmehr möglichst universell einsetzbare Analyseverfahren benötigt, die darüber hinaus auch noch möglichst schnell einen

umfassenden Überblick über die Bestandteile des zu untersuchenden Materials liefern. Ein Verfahren mit diesen Eigenschaften ist die optische Atomemissionsspektrographie.

Vor allem aufgrund der zeitaufwendigen Entwicklungs- und Auswertprozedur wurden die Photoplatten in der Spektrometrie weitgehend durch photoelektrische Detektoren verdrängt. Die photographische Aufnahmetechnik hat jedoch vorteilhafte Eigenschaften, die ihren Einsatz auch heute noch rechtfertigt.

Die Photoplatte hat eine von anderen Detektortypen bisher noch unerreichte Kapazität zur Informationsspeicherung. Sie ist ein nahezu idealer Vielkanaldetektor mit sehr hohem Auflösungsvermögen. Sie erfaßt simultan einen breiten Spektralbereich, der so gelegt werden kann, daß alle für die Elementanalyse wichtigen Spektrallinien gleichzeitig zur Auswertung zur Verfügung stehen. Auf der Photoplatte kann die Lage der Spektrallinien mit hoher Präzision gemessen werden. Sie bietet damit die Voraussetzung für zuverlässige Elementanalysen. Besonders vorteilhaft ist darüber hinaus die Möglichkeit, Photoplatten problemlos für lange Zeit zu archivieren. Die Spektren stehen damit für neue Auswertungen jederzeit zur Verfügung.

Hohe Effektivität erlangt die Verwendung von Photoplatten jedoch erst durch eine automatische Auswertung der Spektren, denn selbst für den erfahrenen Analytiker ist die vollständige Analyse manuell nur unter großem Zeitaufwand durchführbar. Darüber hinaus ist diese Tätigkeit sehr eintönig und belastend, wodurch nicht zuletzt die Gefahr von Fehlern zunimmt.

Automatisierte Auswertungsverfahren von Spektren auf Photoplatten wurden schon einige Male in der Literatur beschrieben / 1, 2, 3 /, jedoch stellen diese meist hohe Anforderungen an die Mechanik des Auswertegerätes. Das hier vorgestellte Verfahren ist bei mindestens gleicher Präzision bedeutend einfacher und sicherlich auch kostengünstiger zu realisieren. Durch den Umbau des Mikrodensitometers und die Ausstattung mit moderner Datenverarbeitung steht ein auch

nach heutigen Maßstäben sehr leistungsfähiges Verfahren zur Verfügung. Es ermöglicht schnelle Übersichtsanalysen mit Zusammensetzungsangaben, die zumindest zwischen Haupt- und Nebenbestandteilen unterscheiden lassen. In manchen Fällen sind diese Angaben über die Probenzusammensetzung für den Auftraggeber schon ausreichend. Ist größere Genauigkeit oder Nachweisempfindlichkeit gefordert, müssen zusätzlich andere Verfahren, wie z.B. die Atomabsorptionsspektrometrie eingesetzt werden.

2 Aufbau des Mikrodensitometers und Digitalisierung der Spektren.

Zur Auswertung der Spektren auf den Photoplaten wird gewöhnlich ein Mikrodensitometer verwendet, mit dem der Absorptionsgrad der Photoplatte an jeder Stelle des Spektrums gemessen und anhand von Referenzspektren einer Wellenlänge zugeordnet werden kann. Zu diesem Zweck wird die Photoplatte auf einen beweglichen Schlitten gebracht und am photoelektrischen Detektor des optischen Systems vorbeigeführt. Die Automatisierung der Auswertung besteht nun darin, an den mit hoher Genauigkeit gemessenen Vorschub des Schlittens gekoppelt das Detektorsignal zu digitalisieren, die Daten einem Rechner zuzuführen und mit einem Rechenprogramm die chemisch-analytische Auswertung durchzuführen. Der mechanische und optische Aufbau des Mikrodensitometers und die Arbeitsweise des Digitalisierungssystems sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Zur Digitalisierung der Spektren wurde der Schlitten mit einem Meßlineal mit optischer Abtasteinrichtung (inkrementales Längenmeßsystem) versehen, mit dem die Positionierung des Schlittens und damit der Photoplatte und der Spektren auf einen Mikrometer genau möglich ist. Die Position der Platte relativ zu einem beliebigen Startpunkt ist auf einem Zähler in Mikrometern abzulesen. Der Zähler gibt bei jedem zweiten Schritt, entsprechend einem Schlittenvorschub von zwei Mikrometern, einen elektrischen Impuls an den AD-Wandler ab, der die Digitalisierung des von der Photodiode erzeugten analogen elektrischen Signals mit einer Dynamik von 15 Bit bewirkt. Das Digitalsignal wird über eine 16-Bit-Parallelschnittstelle in den Rechner übertragen und dort zwischenge-

Automatisches Auswertungssystem für Spektren von Photoplatten

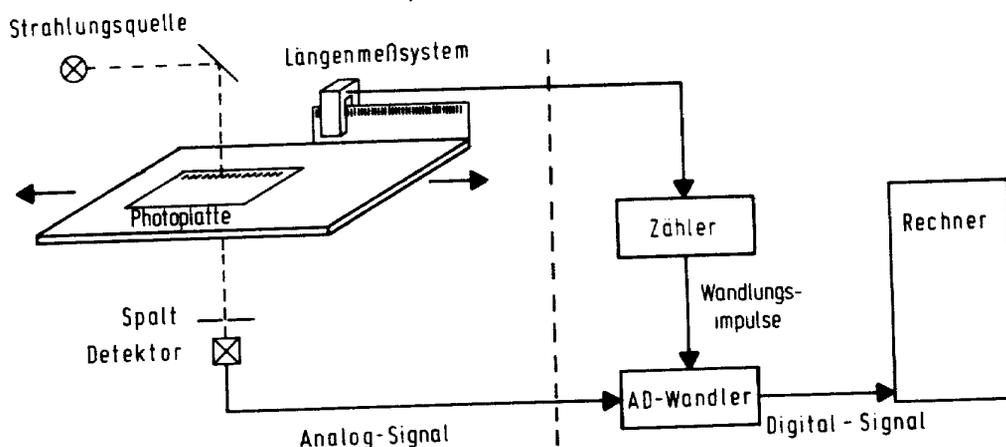


Abb. 1: Schematische Darstellung der automatisierten Spektrenauswertung. Links: Mikrodensitometer mit dem beweglichen Schlitten zum Photoplattentransport und dem Längenmeßsystem zur Positionsbestimmung der Photoplatte. Rechts: Digitalisierungssystem und Rechner.

speichert. Auf diese Weise werden die 20 cm langen Spektren in 100.000 Digitaldaten gewandelt und in etwa 15 Sekunden in den Rechner übertragen. Jedem Digitalwert ist automatisch aufgrund seines Platzes im Datenfeld die Lage im Spektrum zugeordnet, zunächst nur als Ordnungszahl, die jedoch, wie noch gezeigt wird, anhand einer Formel in Wellenlängen umgerechnet werden kann. Der erfaßte Spektralbereich ist 100 nm breit, so daß der mittlere Abstand zweier Daten 0,001 nm beträgt. In Abbildung 2 ist ein Teilbereich eines digitalisierten Spektrums dargestellt.

Ein bedeutender Vorteil des hier gewählten Verfahrens ist die Kopplung des A/D-Wandlers über die Längenmeßeinrichtung an den Vorschub des Schlittens. Dadurch ist die Digitalisierungsrate immer direkt durch die Schlittengeschwindigkeit bestimmt, also die Digitalisierung und der Schlittenvorschub notwendigerweise immer synchron. Es wird hohe Ortsgenauigkeit der Abtastung ohne außergewöhnliche Anforderungen an die Mechanik erreicht. Bei einigen in der Literatur beschriebenen Verfahren mußte mechanisch sehr aufwendig für diese Synchronisation gesorgt werden.

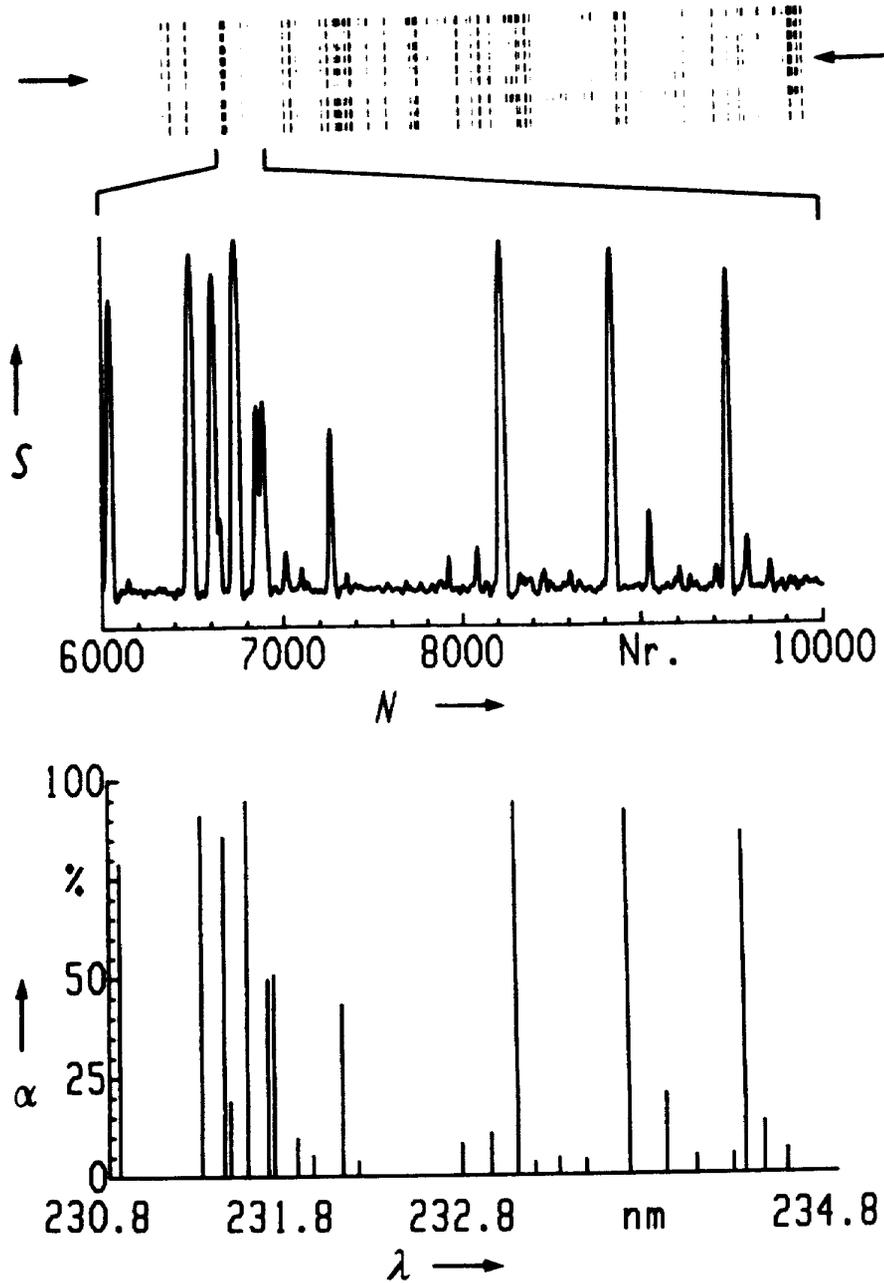


Abb.2: Oben: Kopie einer Photoplatte mit mehreren Al-Spektren. Das für die folgenden Auswertungsschritte (untere Darstellungen) verwendete Spektrum ist mit Pfeilen gekennzeichnet. Mitte: Vergrößerter Ausschnitt des digitalisierten unkorrigierten Spektrums. Abzisse: N Digitaldaten, fortlaufend nummeriert. Ordinate: S invertiertes Signal der Photodiode in willkürlichen Einheiten. Unten: Gleicher Spektralbereich mit den vom Programm registrierten Spektrallinien. Die Wellenlänge λ wurde nach Gl.(1) berechnet und der Absorptionsgrad α , wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, ermittelt. Spektrallinien mit einem Absorptionsgrad 5 % wurden nicht dargestellt.

Zur Vermeidung von Digitalisierungsfehlern ist zu beachten, daß die Schlittengeschwindigkeit einen Maximalwert nicht überschreitet, der durch die maximale Digitalisierungsrate des AD-Wandlers und die Zeitkonstante der Verstärkerelektronik für die Photodiode bestimmt ist. Es treten sonst Datenverluste auf, die falsche Wellenlängenzuordnungen zur Folge haben. Fehler wurden auch bei zu hoher Anfangsbeschleunigung des Schlittens beobachtet, wenn er sich ruckhaft in Bewegung setzt und so kurzzeitige Überschreitungen der maximalen Digitalisierungsrate verursacht. Es treten so Datenverluste auf, die zu falscher Einordnung aller folgenden Werte ins Datenfeld führen.

3 Datenverarbeitung

3.1 Spektrallinienerkennung (Datenreduktion).

Zum Auffinden der Spektrallinien wird eine Methode verwendet, die letztlich auf der Bildung der Ableitungen des digitalisierten und durch Mittelwertbildung geglätteten Spektrums beruht. In dem Feld der 100.000 Meßdaten werden aus jeweils fünf aufeinanderfolgenden Daten Mittelwerte gebildet und miteinander verglichen. Die Mittelwertbildung ist erforderlich, um nicht zufällige, zum Beispiel durch Rauschen verursachte Unterschiede der Daten als Peak zu deuten. Zeigen drei benachbarte Mittelwerte zunehmende Tendenz, so wird dies als Anfang eines Peaks gewertet. Nehmen die Mittelwerte wieder ab, ist das Linienmaximum überschritten. Innerhalb dieses Bereiches wird zunächst der größte Wert gesucht und dann mit den zwanzig Nachbarwerten eine Ausgleichsrechnung zur Ermittlung der genauen Lage und Größe des Linienmaximums durchgeführt. Die Anzahl der Daten, aus denen ein Mittelwert gebildet wird, und der zur Bestimmung der Steigungsänderung im Spektrum verwendete Mittelwertabstand sind empirisch gefunden worden und liefern optimale Linienerkennung. Danach wird unter Berücksichtigung der Untergrundschwärzung der Photoplatte in einem nicht belichteten Bereich und der maximalen Schwärzung, die durch Abdunkeln des Strahlenganges im Mikrodensitometer bestimmt wurde, aus der Höhe des Linienmaximums der Absorptionsgrad ermittelt. Eine Spektrallinie wird also durch die Lage im Datenfeld und den Absorptionsgrad charakterisiert. Beide Werte werden abgespeichert.

Im Verlauf der Liniensuche wird auch der Untergrund vor und hinter der Linie ermittelt. Ist der Unterschied beider Werte relativ zur Höhe des Linienmaximums sehr groß, liegt die Vermutung einer Störung durch eine Nachbarlinie nahe und die Linie wird als "gestört" im Speicher gekennzeichnet. Es hat sich gezeigt, daß diese Kriterien genügen, um nahezu alle Linienüberlappungen, die gerade die quantitative Auswertung beeinflussen können, festzustellen.

Mit diesem einfachen Liniensuchverfahren gelingt es, alle signifikanten Linien auf der Photoplatte zu finden und vom Untergrundrauschen oder anderen Störungen, zum Beispiel Staub auf der Platte, zu unterscheiden. Außerdem wird das große Datenfeld mit 100.000 Punkten auf maximal einige Tausend Daten, je nach untersuchtem Material, reduziert. Das Ausgangsfeld wird nach der Analyse gelöscht, da es selbst für heutige Personal-Computer viel Speicherplatz benötigt und außerdem ohne großen Aufwand jederzeit von der Photoplatte neu erzeugt werden kann. In Abbildung 2 ist ein Spektrum

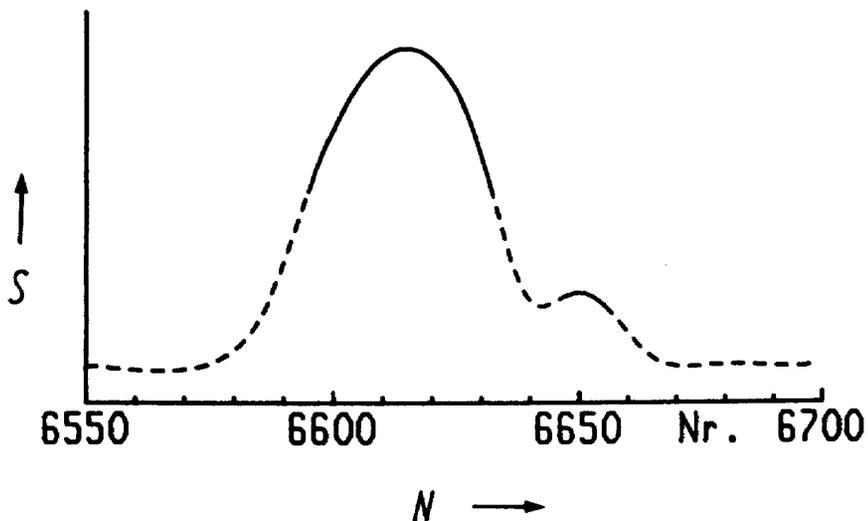


Abb. 3: Digitalisiertes Spektrum im Bereich einer Doppellinie. Die durchgezogenen Kurventeile zeigen die berechneten Ausgleichsbereiche für die genaue Bestimmung der Lage und Intensität der Linienmaxima. Die schwächere Linie beim Digitalwert 6650 wurde gefunden und als "gestört" registriert.

nach der Bearbeitung mit dem Linienerkennungsprogramm dargestellt. In dem gezeigten Beispiel ist ein Schwellwert für die Registrierung der Linien von 5 % für den Absorptionsgrad gesetzt worden.

3.2 Bestimmung der Wellenlänge der Spektrallinien anhand des Argon-Referenzspektrums

Die nächste Aufgabe besteht darin, den Spektrallinien Wellenlängen zuzuordnen. Da als Strahlungsquelle eine Glimmentladungslampe gewählt wurde, bei der die Strahlungsemission in einem Argonplasma erzeugt wird, ist jedem Spektrum das Argonspektrum überlagert, das als interner Wellenlängenstandard verwendet werden kann. Zu diesem Zweck wurde ein Argon-Referenzspektrum aufgenommen, und etwa 40 Spektrallinien aus dem gesamten Wellenlängenbereich anhand von Tabellen /4,5/ Wellenlängen zugeordnet. Es zeigte sich, daß die einfache quadratische Funktion

$$\lambda = a + bx + cx^2 \quad (1)$$

ausreichend ist, um mit genügender Genauigkeit die Wellenlänge aus der Lage x der Spektrallinie in Mikrometern auf der Platte zu berechnen.

Das Analysenspektrum wird in der Regel gegenüber dem Referenzspektrum um einen kleinen Wellenlängenbetrag versetzt liegen, z.B. verursacht durch die Justierung der Photoplatte in der Kamera, die Stellung des Gitters im Spektrographen oder einfach den Startpunkt der Digitalisierung auf der Photoplatte. Diese Verschiebung muß ermittelt und korrigiert werden. Dazu wird mit Hilfe eines Rechenprogramms das Analysenspektrum schrittweise gegenüber dem Referenzspektrum verschoben, bis die Argonlinien beider Spektren optimal zur Deckung kommen. In allen bisher untersuchten Fällen hat das Verschieben immer eindeutig zu einem Optimum der Argonlinienübereinstimmung geführt. Es ist wichtig, möglichst viele Argonlinien für diese Prozedur zu verwenden, denn Fehler, die bei der Bestimmung der Wellenlänge einer Spektrallinie gemacht wurden, mitteln sich hier wieder heraus. Das verwendete Argon-Referenzspektrum enthielt fast 400 Linien. Die Verschiebung des Spektrums kann

so mit einer Wellenlängengenauigkeit von $\pm 0,001$ nm bestimmt und korrigiert werden. Anschließend wird mit der Beziehung (1) für jede Spektrallinie die Wellenlänge unter Berücksichtigung der ermittelten Verschiebung berechnet.

3.3 Analyse der Spektren

Zur Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung der untersuchten Probe anhand des Emissionsspektrums sind im Rechner die für ein Element charakteristischen intensivsten Spektrallinien im verwendeten Wellenlängenbereich in Form einer Bibliothek abgespeichert. Die Linien wurden den bekannten Tabellenwerken /4,5/ entnommen. Zu Versuchszwecken und um sicherzustellen, daß im Fall von Störungen der Hauptlinien immer geeignete Ausweichlinien vorhanden sind, wurden bis zu vierzehn Linien pro Element abgespeichert. Die Bibliothek enthält zur Zeit Spektrallinien von 25 Elementen, soll aber auf alle analytisch bedeutungsvollen chemischen Elemente erweitert werden. Die Linien sind in der Reihenfolge ihrer Empfindlichkeit (Intensitätsreihenfolge), die sich aus Messungen der reinen Elemente ergab, abgespeichert.

Das Rechenprogramm sucht das Spektrum nach allen gespeicherten Spektrallinien ab. Eine Linie gilt als gefunden, wenn sie mit der Bibliotheks-Linie auf 0,01 nm über einstimmt. Für jedes Element wird die Wellenlänge der gefundenen Linien, die Wellenlängenabweichung zur Bibliotheks-Linie, die Ordnungszahl in der Intensitätsreihenfolge der Linien des Elementes in der Bibliothek und Angaben über die Störung der Linie in Form einer Tabelle ausgegeben.

Zur Bestimmung der Massenkonzentration der Elemente in den Proben wurde begonnen, eine Methode zu entwickeln, die sich gut zur Automatisierung eignet, die die vorteilhafte Eigenschaft der Glimmentladungstechnik nutzt, über weite Bereiche linear von der Massenkonzentration abhängige Strahlungsleistung zu erzeugen und die komplizierte, von der Photoplattemulsion bestimmte Schwärzungscharakteristik möglichst aus den im Rahmen der Auswertung verfügbaren Meßwerte ohne großen zusätzlichen Meßaufwand ermittelt.

Die Methode besteht aus zwei Teilschritten, die über die direkte Strahlungsemissionsmessung mit einem Photomultiplier miteinander verknüpft sind.

- Bestimmung der Kalibrierkurve an einer Spektrallinie eines Elementes durch Messung der Strahlungsemission mit dem Photomultiplier (siehe Abb. 4, linkes Teilbild).
- Bestimmung der Schwärzungscharakteristik aus dem Absorptionsgrad einiger unterschiedlich intensiver Spektrallinien eines Referenzspektrums, z.B. von Eisen oder dem Matrixmaterial, deren Strahlungsemission vorher einmal mit dem Photomultiplier direkt gemessen und im Rechner abgespeichert worden ist (siehe Abb. 4, rechtes Teilbild).

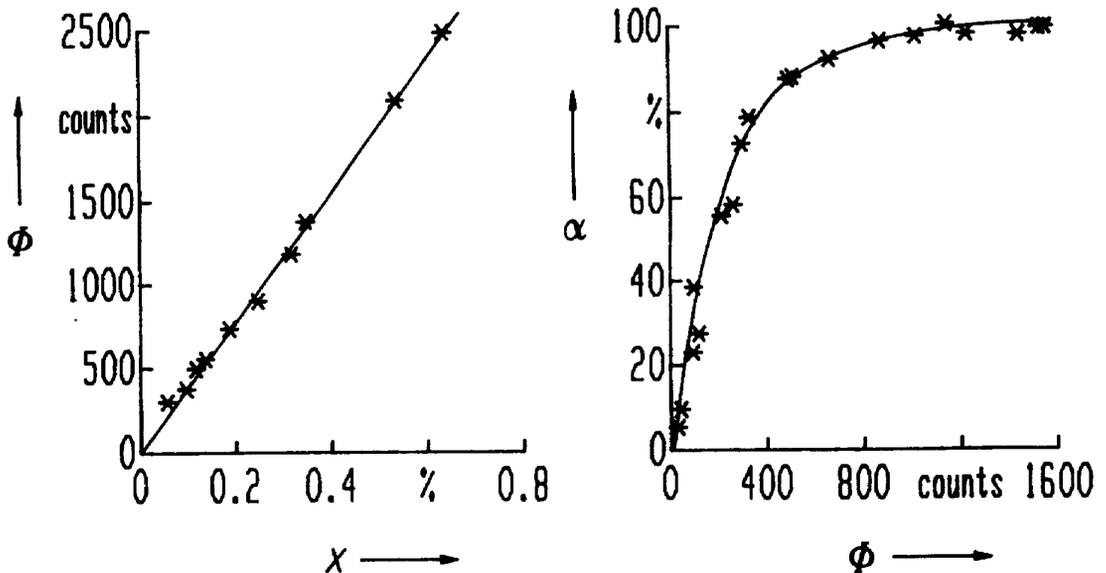


Abb. 4: Linker Teil: Zusammenhang zwischen Strahlungsleistung und Massenanteil für die Siliciumbestimmung in Aluminiumlegierungen, gemessen an der Silicium-Spektrallinie bei 251,433 nm. Φ Strahlungsleistung, angegeben in Zählimpulsen des Photomultipliers. X Silicium-Massenanteil in %. Rechter Teil: Schwärzungscharakteristik der Photoplatte. α Absorptionsgrad der Photoplatte an der Stelle der Spektrallinie in %.

Damit kann für beliebige Photoemulsionen aus dem Absorptionsgrad einer Analysenlinie die entsprechende Strahlungsemission errechnet und mit dem aus der Kalibrierkurve zu ermittelnden Empfindlichkeitsfaktor (natürlich nur für lineare Kalibrierkurven möglich) die Massenkonzentration des Elements bestimmt werden. Wegen der Abhängigkeit der Strahlungsemission von den Betriebsparametern der Glimmentladungslampe und der nichtlinearen Beziehung zwischen Photoplatenschwärzung und Belichtungszeit wird diese Methode zunächst wohl nur für bestimmte experimentelle Parameter für die Hochspannung, den Strom und den Druck in der Glimmentladungslampe sowie für die Belichtungszeit anwendbar sein.

4 Meßaufbau und Betriebsparameter

Zur Erzeugung der Strahlungsemission wird eine Glimmentladungslampe der Firma Spectrura verwendet, die nach dem von Grimm /6/ entwickelten Prinzip aufgebaut ist. Es wird in spannungsstabilisierter Betriebsweise bei 800 V und einer über den Argondruck in der Lampe eingestellten Stromstärke von 100 mA gearbeitet. Die Strahlung wird in einem Jarrell-Ash Spektrographen in Ebert-Aufstellung mit einer Brennweite von 3,4 m und einem geritzten 14 cm breiten Gitter mit 600 Linien pro mm (Dispersion 0,5 nm/mm) analysiert. Die Eintrittsspaltweite beträgt etwa 15 μm . Zur Detektion werden Photoplaten vom Typ "Spec Analysis PL Nr.1" von der Firma Kodak verwendet. Die Belichtungszeit beträgt fünf Minuten. Anstelle der Plattenkamera kann wahlweise ein Photomultiplier mit einem Austrittsspalt von 10 μm eingesetzt werden. Das Mikrodensitometer gehört zur Ausstattung des Spektrographen.

Das inkrementale Längenmeßsystem, das aus einem Meßlineal mit optischer Abtastung und einem Zähler besteht, ist von der Firma Heidenhain. Die Genauigkeit des Längenmeßsystems ist mit $\pm 1,0 \mu\text{m}$ für die gesamte Länge des Lineals angegeben. Für die AD-Wandlung wird das "Data acquisition system DAS 1156" von der Firma Analogic eingesetzt.

Zur Datenspeicherung wird ein Personal Computer von Hewlett Packard vom Typ 310 verwendet. Die Programmierung erfolgt in HP-Basic, das

in Verbindung mit einem Basic Compiler sehr leistungsfähig ist. Das Rechenprogramm ist in Menütechnik aufgebaut, und alle Teilprogramme können einzeln oder auch automatisch nacheinander gestartet werden. Das hat den Vorteil - vor allem bei der Programmentwicklung - jederzeit Zwischenergebnisse zeichnen, drucken oder auch gesondert weiterverarbeiten zu können, und gestattet so eine optimale Kontrolle aller Programmabläufe.

5 Ergebnisse und Diskussion

Das Verfahren wurde zunächst an Aluminiummaterialien erprobt. Bestimmt wurden neben Aluminium die Elemente Silicium, Eisen, Kupfer, Mangan, Magnesium und Zink, die in Massenanteilen zwischen 0,05 % und 1 %, für Magnesium und Zink maximal auch 5 %, in den Materialien enthalten waren. Tabelle 1 zeigt die Analysenergebnisse einer Probe folgender Zusammensetzung: 0,54 % Si; 0,42 % Fe; 0,99 % Cu; 0,43 % Mn; 1,66 % Mg; 4,92 % Zn; Rest Al.

Aufgrund dieser Ergebnisse läßt sich die qualitative Zusammensetzung des untersuchten Materials eindeutig angeben und darüber hinaus noch das Matrixelement feststellen. Nahezu alle gespeicherten Bibliothekslinien wurden gefunden. Bei den nicht erkannten handelt es sich immer um schwache Linien. Die Fehler bei der Wellenlängenbestimmung der Spektrallinien, die in der Tabelle 1 als Abweichungen zur Wellenlänge der Bibliothekslinie angegeben sind, überschreiten nur vereinzelt $\pm 0,003$ nm, wenn die sehr intensiven Linien des Aluminiums nicht berücksichtigt werden. Nur für die Cu-Linie bei 249.215 nm wurde eine außergewöhnlich große Abweichung von $-0,009$ nm gefunden, die durch eine Nachbarlinie verursacht ist. Das Programm hat diese Störung festgestellt und die Linie wurde in der Tabelle mit einem Stern gekennzeichnet.

Zur Abschätzung der Wellenlängengenauigkeit der Auswertungsmethode wurde die Standardabweichung der Fehler bei der Wellenlängenbestimmung aller Spektrallinien der Ergebnistabelle gebildet. Es ergab sich ein Wert von etwa $0,003$ nm. Die Genauigkeit ist damit erheblich größer als der Wellenlängenbereich von $\pm 0,01$ nm, in dem nach einer

Tabelle 1

Aluminium

Nr.	Spektrallinie nm	Intensitäts- reihenfolge	Abweichung nm	Absorptions- Grad %
1	226,909	9	0,002	89,9
2	236,706	4	-0,003	99,0
3	237,313	3	0,004	100,0
4	237,841	8	-0,002	90,6
5	256,799	6	-0,008	100,0*
6	257,510	1	0,003	100,0*
7	265,249	2	-0,005	99,7
8	266,039	5	-0,007	100,0*
9	266,917	10	-0,001	86,1
10	305,008	7	-0,001	92,3

10 Linien gespeichert

Silicium

Nr.	Spektrallinie nm	Intensitäts- reihenfolge	Abweichung nm	Absorptions- Grad %
1	243,516	7	-0,001	35,5*
2	250,690	4	-0,001	75,5
3	251,433	5	0,001	70,4
4	251,612	1	0,000	92,8
5	251,921	6	0,001	58,3
6	288,158	2	0,001	92,2

8 Linien gespeichert

Eisen

Nr.	Spektrallinie nm	Intensitäts- reihenfolge	Abweichung nm	Absorptions- Grad %
1	238,204	10	0,002	14,2
2	248,327	3	0,002	23,7
3	248,815	9	0,001	15,7
4	252,285	12	0,003	14,2
5	259,940	1	0,002	65,0
6	261,187	8	0,003	16,3
7	262,567	2	-0,003	51,6
8	270,399	11	-0,001	13,2
9	271,903	4	0,001	21,1
10	273,955	5	0,000	20,5
11	274,648	13	-0,002	12,5*
12	296,690	7	0,000	15,8
13	304,761	6	-0,001	16,7

14 Linien gespeichert

Fortsetzung Tabelle 1

Kupfer

Nr.	Spektrallinie nm	Intensitäts- reihenfolge	Abweichung nm	Absorptions- Grad %
1	229,436	3	0,002	27,1
2	240,667	6	-0,004	17,6
3	249,215	2	-0,009	37,6*
4	261,837	1	0,003	35,7
5	276,637	5	0,001	18,7
6	296,117	4	0,001	24,1

6 Linien gespeichert

Mangan

Nr.	Spektrallinie nm	Intensitäts- reihenfolge	Abweichung nm	Absorptions- Grad %
1	257,610	2	0,003	76,8
2	259,373	4	0,001	69,2
3	260,569	3	0,001	65,1
4	269,536	6	0,000	34,6
5	270,170	9	0,001	18,9
6	279,482	1	0,000	93,2
7	293,306	8	-0,002	18,6
8	294,921	5	-0,002	39,7
9	304,457	7	0,002	30,5

10 Linien gespeichert

Magnesium

Nr.	Spektrallinie nm	Intensitäts- reihenfolge	Abweichung nm	Absorptions- Grad %
1	273,357	6	0,001	12,8
2	277,669	5	-0,001	32,0
3	277,983	4	0,000	76,9
4	279,079	3	-0,003	90,3
5	279,553	1	-0,004	100,0
6	280,270	2	-0,002	98,4

6 Linien gespeichert

Zink

Nr.	Spektrallinie nm	Intensitäts- reihenfolge	Abweichung nm	Absorptions- Grad %
1	255,796	2	-0,001	78,0
2	258,249	5	0,000	20,6
3	275,645	3	0,000	46,6
4	277,087	1	-0,004	80,4
5	303,578	4	0,002	37,2

5 Linien gespeichert

Elementlinie im Analysenspektrum gesucht wird. Für den praktischen Einsatz dieses Verfahrens kann dieser Bereich erheblich verkleinert werden, z.B. auf $\pm 0,005$ nm, um die Gefahr falscher Linienzuordnungen zu vermindern.

Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurde an zehn Spektren, die unter gleichen Aufnahmebedingungen von einer Probe angefertigt wurden, ermittelt. Es wurde festgestellt, daß für Spektrallinien, deren Absorptionsgrad zwischen 98 % und 15 % liegt, die Fehler bei der Bestimmung der Wellenlänge $\pm 0,001$ nm und der Fehler der Absorptionbestimmung ± 2 % vom Meßwert nie überschreitet. Für schwächere Linien waren die Fehler maximal $\pm 0,002$ nm sowie ± 10 %. Für die intensiveren Linien mit Absorptionen größer 98 % ist erwartungsgemäß die Reproduzierbarkeit für die Bestimmung der Linienlage problematisch und mit etwa $\pm 0,002$ nm anzugeben. Mehrfache Digitalisierung und Auswertung desselben Spektrums von einer Photoplatte ergab für schwächere Linien nur halb so große Fehler bei der Absorptionsgradbestimmung, also ± 5 %, sonst aber gleiche Ergebnisse wie oben. Fehler durch Veränderungen der Glimmentladungsbedingungen, der Photoplatteneigenschaft oder der Belichtung sind offensichtlich in diesem Zusammenhang kaum von Bedeutung. Die festgestellten Fehler müssen vielmehr bei der Digitalisierung verursacht worden sein und können z.B. auf Rauschen elektronischer Bauteile oder Ungenauigkeiten der mechanischen Einrichtung des Mikrodensitometers zurückgeführt werden.

Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens wird wesentlich durch die Zuverlässigkeit der Elementerkennung, d.h. die Sicherheit, mit der eine Spektrallinie eindeutig einem Element zugeordnet werden kann, bestimmt. Voraussetzung hoher Zuordnungssicherheit ist hohe Genauigkeit bei der Bestimmung der Wellenlänge der Spektrallinien. Diese wiederum hängt kritisch ab von der Genauigkeit der Bestimmung

- der absoluten Lage des Analysenspektrums,
- des Parametersatzes in der Umrechnungsfunktion Gl.(1) und
- der Spektrallinienmaxima.

Bemerkenswert ist die hohe Genauigkeit, mit der anhand des Ar-Spektrums als internem Wellenlängenstandard die Lagebestimmung des

Analysenspektrums gelingt. Fehler, die durch diese Prozedur verursacht sind, können an einer konstanten Wellenlängenabweichung der Spektrallinien über den gesamten Spektralbereich erkannt werden. Sie wurden selten festgestellt und waren nie größer als ein Digitalwert, d.h. 0,001 nm. Entscheidend für diese hohe Genauigkeit ist die Verwendung des gesamten Argonspektrums mit etwa 400 Linien als Wellenlängenreferenz. Bei Verwendung nur einer Referenzlinie, wie es in der Spektrometrie sonst üblich ist, besteht das Problem das Linienmaximum, dessen Lage als Referenzwellenlänge dient, sehr genau zu bestimmen. Das erfordert außerdem sehr rauscharme Messungen dieser Linien. Das hier verwendete Verfahren nutzt, vorteilhafte Mittlungseffekte, so daß diese Probleme nicht auftreten.

Die Parameter der Umrechnungsfunktion Gl.(1) beeinflussen das Meßergebnis sehr empfindlich und müssen daher mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Dazu müssen möglichst viele, gleichmäßig über den gesamten Spektralbereich verteilte Linien eines Spektrums identifiziert werden, d.h. ihre genaue Wellenlänge muß zum Beispiel anhand von anerkannten Spektraltabellen festgestellt werden. Aus diesen Wellenlängen und der Linienlage auf der Photoplatte in Längeneinheiten (μm) für alle ausgewählten Linien kann dann mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung der optimale Parametersatz für die Umrechnung ermittelt werden. Die Wahl der für die Rechnung verwendeten Linien ist sehr kritisch, da sich alle Fehler, mit denen die Lage der Linien bestimmt wurde, im Parametersatz auswirken. Es wurden schließlich 40 Linien des Argonspektrums verwendet und folgender Parametersatz gefunden:

$$\begin{aligned} a &= 2,24707 \cdot 10^2, \\ b &= 1,01953 \cdot 10^{-3} \text{ und} \\ c &= -2,82310 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

Mit den in Tabelle 1 angegebenen Analysenergebnissen wurde zur Kontrolle der Genauigkeit des Parametersatzes der Mittelwert aller bei der Wellenlängenbestimmung der Spektrallinien aufgetretenen Fehler gebildet. Er beträgt nur -0,0002 nm. Damit ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für genaue Wellenlängenbestimmungen und zuverlässige Analysen erreicht.

Die genaue Lage der Linienmaxima wurde mit Hilfe eines Ausgleichspolynoms dritten Grades berechnet. Damit werden zum Beispiel vom Rauschen verursachte Störungen der Linien, die zu erheblichen Verschiebungen des Linienmaximums führen können, nahezu beseitigt. Problematisch bleibt allerdings die Lagebestimmung für sehr intensive Linien, die praktisch in einem breiten Bereich auf der Photoplatte "schwarz" sind, deren Absorptionsgrad in diesem Bereich also 100 % beträgt. Eine Verbesserung der Ergebnisse wurde dadurch erreicht, daß die Anzahl der für diese Ausgleichsrechnung verwendeten Punkte der Linienbreite angepaßt wurde, so daß auch bei sehr breiten Linien das ganze Maximum erfaßt wird. Trotzdem ist die Wellenlängenbestimmung dieser Linien, wie der Ergebnistabelle zu entnehmen ist, erheblich schlechter als für andere Linien.

Schwierig ist auch die Wellenlängenbestimmung benachbarter überlappender Linien, die selbst bei Spektrographen hoher Auflösung wegen der großen Linienzahl der Emissionsspektren häufig auftreten können. Für derartige Fälle wären Rechenverfahren notwendig, mit denen die Einzellinien, die einer komplexen Mehrfachlinienstruktur zugrunde liegen, berechnet werden können. Solche Rechnungen sind jedoch sehr aufwendig und wurden daher noch nicht angewendet. Wir haben uns vielmehr darauf beschränkt, anhand sehr einfacher Kriterien die Linien, bei denen Störungen vorliegen, herauszufinden und zu kennzeichnen, so daß bei ihrer Zuordnung oder Verwendung für die quantitative Auswertung entsprechend vorsichtig vorgegangen werden kann. In der Ergebnistabelle sind einige "gestörte" Linien, die an dem Stern hinter dem Absorptionsgrad zu erkennen sind, zu finden. Es handelt sich hauptsächlich um die intensiven Linien des Matrixelementes Aluminium. Diese sind natürlich sehr breit und damit ist die Wahrscheinlichkeit einer Störung durch Überlappungen mit Nachbarlinien sehr groß. Bei geringeren Aluminium-Konzentrationen wären diese Linien sicherlich ungestört und zur Analyse verwendbar.

Es hat sich gezeigt, daß in einigen Fällen ein zusätzliches Entscheidungskriterium für die eindeutige Zuordnung einer Linie zu einem Element notwendig ist. Das Problem wird bei der Analyse von reinsten Materialien sehr deutlich. Es werden hier Spektrallinien von Elementen gefunden, obwohl diese Elemente in dem Material nur

in sehr kleinen mit diesem Verfahren nicht nachweisbaren Anteilen vorhanden sind. Es handelt sich also um Fehlzuordnungen. Diese Störlinien gehören vorwiegend zum Matrixelement und haben zur gesuchten Elementlinie einen Wellenlängenabstand, der kleiner ist als der Wellenlängenbereich von $\pm 0,01$ nm, in dem nach der Elementlinie gesucht wird. Bei Stoffen mit sehr linienreichen Elementen wie z.B. Titan oder Molybdän treten Fehlzuordnungen besonders häufig auf. Ist das gesuchte Element in dem Material in nachweisbaren Anteilen vorhanden, kommt es zu einer Überlagerung der Stör- und Analyselinie. Ist ihr Wellenlängenabstand kleiner als die Auflösung des Spektrographen ($\Delta\lambda$) bei 300 nm beträgt hier 0,005 nm) sind die Linien in keinem Fall mehr unterscheidbar. Die Analyselinie erscheint intensiver als normal.

Da eine Interferenzmatrix, die alle gegenseitigen Linienüberlagerungen enthält, zur Zeit noch nicht zur Verfügung steht, wurde zunächst eine einfache, aber sehr effektive Erkennungsprozedur für Störlinien verwendet. In der Bibliothek sind die Linien in der Reihenfolge ihrer Empfindlichkeit, die von Referenzmaterialien mit dem Photomultiplier direkt gemessen wurden, abgespeichert. Werden bei der Analyse zum Beispiel nur Linien geringer Empfindlichkeit gefunden, die intensivsten aber nicht, handelt es sich mit Sicherheit nicht um die gesuchten Elementlinien. Hat eine gefundene Linie ganz andere Intensität als sie ihrem Rang in der Reihenfolge entspricht, ist das Vorhandensein einer Störlinie naheliegend, so daß die Verwendbarkeit dieser Linie zum Beispiel für die quantitative Auswertung sehr kritisch geprüft werden muß. Diese einfache Methode ermöglicht eine Erkennung nahezu aller Interferenzen. Nur in dem Fall, in dem allein die intensivste Linie eines Elementes auftritt, ist eine zweifelsfreie Störungserkennung nicht mehr möglich.

Die in Abschnitt 3.3 ausführlich beschriebene Methode zur quantitativen Zusammensetzungsbestimmung wurde am Beispiel der Manganlinie bei 279,482 nm und der Siliciumlinie bei 251,433 nm auf prinzipielle Eignung überprüft. Es wurden Proben mit Massenkonzentrationen von 0,1 % bis 1 % für beide Elemente verwendet und Genauigkeiten von etwa 10 % bis 20 % des Meßwertes erreicht. Diese Meßgenauigkeit ist für den geplanten Einsatz des Verfahrens zwar ausreichend, jedoch

sicher noch zu verbessern. Es ist beabsichtigt, diese Methode in Zusammenhang mit der Weiterentwicklung der Cu-Preßling-Technik näher zu untersuchen. Ein wichtiges Problem, das dabei bearbeitet werden soll, ist der relativ geringe Konzentrationsbereich, der bei der augenblicklichen Verfahrensweise mit einer Spektrallinie abgedeckt ist. Diese Einschränkung ist durch die Schwärzungscharakteristik der Photoplatten verursacht. Der günstige Meßbereich einer Linie, der für die quantitative Auswertung genutzt werden kann, liegt bei Absorptionsgraden zwischen 10 % und 85 %. Bei Überschreitung dieser Grenzwerte muß z.Zt. eine Linie anderer Empfindlichkeit gewählt werden. Die Linienintensität im Arbeitsbereich zu halten, wäre auch durch Änderung der Betriebsparameter der Glimmentladungslampe oder der Belichtungszeit möglich, jedoch werden die sich daraus ergebenden Zusammenhänge sehr komplex sein und genaue Untersuchungen erfordern.

Hauptsächlich im Hinblick auf eine breite Einsetzbarkeit wurde zwischenzeitlich (nach Seminarende) begonnen, das Verfahren mit Cu-Preßlingen zu erproben. Die Cu-Preßling-Methode zur Probenherstellung hat unter anderem den Vorteil, daß Referenzproben in beinahe jeder Gemischzusammensetzung leicht herzustellen sind und sich damit die Prüfung der Anwendbarkeit des Verfahrens erheblich erleichtert. Die Proben wurden meist aus den Metalloxiden durch Mischen mit Cu-Pulver, wie in der Literatur beschrieben /7/, hergestellt. Es zeigte sich, daß das Verfahren auch zur Untersuchung dieser Materialien sehr gut geeignet ist und Proben in nahezu beliebiger Zusammensetzung von 25 Elementen qualitativ analysiert werden können.

Das hier vorgestellte Auswertungssystem wurde mit relativ geringem apparativem Aufwand aufgebaut. Es ist zur schnellen Charakterisierung von Materialien, sehr gut geeignet. Für die gesamte Auswertung eines Spektrums von der Digitalisierung über die Programmbearbeitung bis zum Ausdrucken der Ergebnistabelle werden auch für sehr linienreiche Spektren nur maximal vier Minuten benötigt. Dies ist schneller als alle bisher in der Literatur beschriebenen vergleichbaren Auswertungssysteme bei gleicher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die geplante Weiterentwicklung wird hauptsächlich

die quantitative Zusammensetzungsbestimmung und die Erhöhung der Zuordnungssicherheit der Spektrallinien bei Spektren von Materialien mit anderen Matrixelementen betreffen.

Literatur

- /1/ B. L. Taylor, F. T. Birks, *Analyst* 96 (1971), 753 und *Analyst* 97 (1972), 681.
- /2/ A. W. Witmer, J. A. J. Jansen, G. H. van Gool und G. Brouwer, *Philips techn. Rundschau*, 34 (1974/75), 325.
- /3/ W. A. Hareland et. al., *Applied Spectroscopy* 41 (1987), 1422.
- /4/ A. K. Seidel, Prokofjew W. K., Raiski S. M., *Spektraltabellen* VEB Verlag Technik, Berlin (1955).
- /5/ E. W. Salpeter, *Spektren in der Glimmentladung von 1500 bis 4000 A*, Teil 1-5, *Specola Vaticana, Citta des Vaticano*, (1973).
- /6/ W. Grimm, *Spectrochimica Acta* 23 B (1968), 443.
- /7/ EL Alfy, S., *Dissertation*, Universität Dortmund (1978).

UNTERSUCHUNGEN ZUM EINSATZ DER GLIMMLAMPE FÜR EIN SPEKTRAL-ANALYTISCHES UNIVERSALVERFAHREN ZUR PULVERANALYSE

G. Ehrlich¹⁾ und H. Scholze²⁾

- 1) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung, Dresden
- 2) Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für chemische Technologie, Berlin

1. Einleitung

In der Werkstofforschung wird häufig die Forderung nach rationalen Übersichtsanalysen an einer großen Palette sehr unterschiedlicher Materialien gestellt. Neben der großen Zahl von Metallen und Legierungen sowie einigen nichtmetallischen Elementen sind im allgemeinen mannigfaltige anorganische Verbindungen auf der Basis von Oxiden, Carbiden und Nitriden zu untersuchen. Meist geht es um die Bestimmung der Nebenbestandteile und Spuren im Konzentrationsbereich zwischen 100 mg/g und einigen µg/g. Dafür eignen sich in besonderem Maße spektroskopische Techniken, sofern die Matrixeinflüsse hinreichend gering sind, um nach einmaliger Kalibration zumindest "halbquantitative" Bestimmungen in so unterschiedlichen Matrices ausführen zu können. Speziell für pulverförmige Materialien erfüllen nach Vermischen der Analysesubstanz mit Kohlepulver die Funkenmassenspektrographie und einige Techniken der optischen Emissionsspektralanalyse diese Forderung in guter Näherung, indem die Ergebnisse ohne stoffspezifische Kalibration in den meisten Fällen um weniger als den Faktor 2 vom wahren Wert abweichen [1]. Außergewöhnlich geringe Matrixeffekte und Bindungseinflüsse zeigt die optische Spektralanalyse bei Verwendung von Glimmentladungslichtquellen [2], wobei pulverförmige Materialien mit Kupferpulver vermischt als Preßlinge eingesetzt werden [3]. Es lag daher nahe, diese Technik systematisch hinsichtlich ihrer Eignung für ein "Universalverfahren" zu untersuchen.

Mit den physikalisch-chemischen Ursachen des im Vergleich zu bekannten thermischen Strahlungsquellen stark reduzierten

Matrixeinflusses bei Anregung in der Glimmentladung befaßten sich H. Mai und H. Scholze [4,5]. Ausgangspunkt ihrer Überlegungen war, daß die Ionenzerstäubung durch voneinander unabhängige Einzelprozesse (Stoßkaskaden) verursacht wird, deren Wechselwirkungsvolumen in der Größenordnung zwischen 1 und 10 nm^3 liegt. Wären nur diese Vorgänge für die Signalentstehung verantwortlich, müßten - im Gegensatz zu den praktischen Erfahrungen - allein wegen der unterschiedlichen Sputterrate der verschiedenen Verbindungen und deren Beeinflussung durch Strukturparameter und Korngröße sehr ausgeprägte Matrixeffekte auftreten. Das tatsächliche Verhalten konnten die Autoren befriedigend mit atomaren Transportprozessen in monolagenartigen differentiellen Probenbereichen erklären, in denen die Signale entstehen. In Preßlingen aus hinreichend feinen Pulvermischungen (maximaler Korndurchmesser $d_{\text{max}} = 50 \mu\text{m}$) führen derartige Transportprozesse zu einem stabilen stationären Nichtgleichgewichtszustand (steady state), in dem die Analysensignale kaum durch Begleitelemente des Analyten oder dessen chemischen und physikalischen Zustand beeinflusst werden. Mittels mikroskopischer und mikroanalytischer Untersuchungstechniken konnten folgende Transportprozesse nachgewiesen werden

- a) Materialtransport und Elementaustausch an Kontaktkorngrenzen mit hoher Versetzungsdichte
- b) bevorzugte Diffusion von, zur und entlang der Oberfläche durch Strukturdefekte
- c) durch den Teilchenbeschuß hervorgerufene strahlungsinduzierte Diffusion
- d) Rückablagerung von abgetragenen Material auf der geglimmten Oberfläche.

Wegen der besonderen Eigenschaften des relativ feinkörnigen hochverdichteten Gefüges mit hohem Kupferüberschuß und der Temperaturerhöhung an der Probenoberfläche auf ca. $600 \text{ }^\circ\text{C}$ können die konventionellen Diffusionsprozesse a) und b) mit der strahlungsinduzierten Diffusion c) konkurrieren oder diese sogar übertreffen.

Im folgenden sollen einige experimentelle Ergebnisse zur Demonstration des geringen Einflusses von Matrixzusammensetzung und Bindungszustand des Analyten auf die Analysensignalen vorgestellt und an Hand erster Beispiele Leistungsfähigkeit und Grenzen eines Universalverfahrens demonstriert werden.

2. Experimentelle Ergebnisse

Die experimentellen Bedingungen für alle im folgenden beschriebenen Untersuchungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es wurde ausschließlich mit der Glimmlampe nach Grimm [1] und mit photographischer Spektrenregistrierung gearbeitet. Der große Überschuß an Kupferpulver erwies sich als erforderlich, um alle in die Untersuchungen einbezogenen Substanzen zu stabilen Proben verpressen zu können, beeinträchtigt allerdings das Nachweisvermögen.

Zur Ermittlung des Einflusses unterschiedlicher Bindungsverhältnisse des Analyten wurden "Fahrspektrogramme" von mehreren Elementen aufgenommen, die einmal in einer definierten Verbindung und einmal in Form eines äquivalenten Substanzgemenges vorlagen, wie z.B. Eisen und Nickel in NiFe_2O_4 und in einer molaren Mischung aus Fe_2O_3 und NiO bzw. in Legierungspulver und in einem entsprechenden Metallpulvergemisch oder Wolfram und Kohlenstoff in WC und einer Wolfram-Graphit-Mischung.

Zur Aufstellung der Fahrspektrogramme wurden pro Probe während einer Gesamtglimmdauer von 15 min 30 Spektren mit je 30 s Belichtungszeit nacheinander aufgenommen und die aus den Schwärzungswerten über die Gradationskurve ermittelten Logarithmen der Quotienten aus Intensität der Analysenlinie I_A und Intensität einer Cu-Bezugslinie I_{Cu} , ΔY , über der akkumulierten Glimmzeit t aufgetragen: $\Delta Y = \lg I_A - \lg I_{\text{Cu}} = \log (I_A/I_{\text{Cu}})$. Beispiele zeigen die Bilder 1 und 2. Diese Diagramme veranschaulichen die fortschreitende Ausbildung des "steady state" mit der Glimmdauer und erlauben die Abschätzung der für die praktische Analyse erforderlichen Vorglimmzeit. Die nach Erreichen des stationären Zustandes (waagerechter Kurvenast) gemessenen Signale ΔY werden im folgenden als "Endwerte" ΔY_E bezeichnet. Die Differenz der vom gleichen Gehalt eines

Tab. 1.: Analysenbedingungen

Spektralapparat

- Plangitterspektrograph PGS 2 (VEB Carl Zeiß Jena)
- Reflexionsgitter mit 651 Str./mm; 1. Ordnung
(Rezipr. Lineardispersion 0,74 nm/mm, Blazewellenlänge 330 nm)
- Spaltbreite: 20 μm

Spektrenregistrierung

- Photoplatte: ORWO WU3 (9-30)cm²
- 4 min Schaukelentwicklung in ORWO-Entwickler
MH28 (1:4 verdünnt) bei 20 °C

Lichtquelle

- Glimmlampe nach GRIMM (RSV-HVG-2, RSV Hechingen)
- Entladungsgas: Argon (1,33 kPa)
- Entladungsspannung: 1000 V
- Entladungsstrom: 0,1 A
- Betriebsart: stromstabilisiert

Probenelektrode

- Trägerscheibe aus gepreßtem Kupferpulver (Durchmesser
d = 20 mm, Höhe h = 2 mm) mit Einpreßling (d = 10 mm, h = 1 mm)
aus Analysensubstanz-Kupferpulver-Gemisch (1:19)
- Vorverdichtung: 100 MPa/cm²
- Preßdruck: 800 MPa/cm²
- Kupferpulver: Riedel-deHaën (99,8 % Cu; mittlere Korngröße
40 μm)

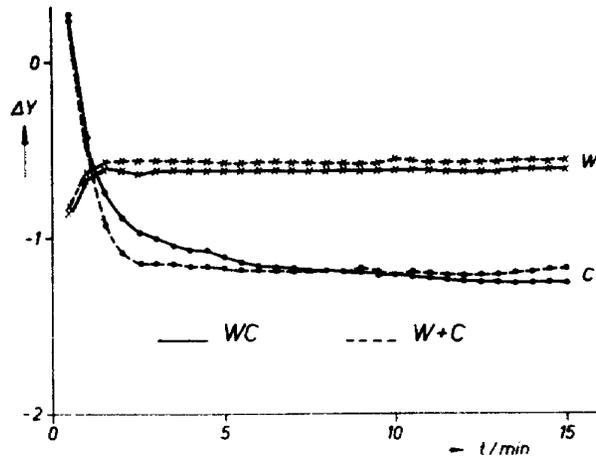


Bild 1: Fahrspetrogramme für das System W-C
 $\Delta Y = \lg (I_W 294,4 / I_{CuI} 303,6)$ bzw.
 $\lg (I_{CI} 247,9 / I_{CuI} 303,6)$

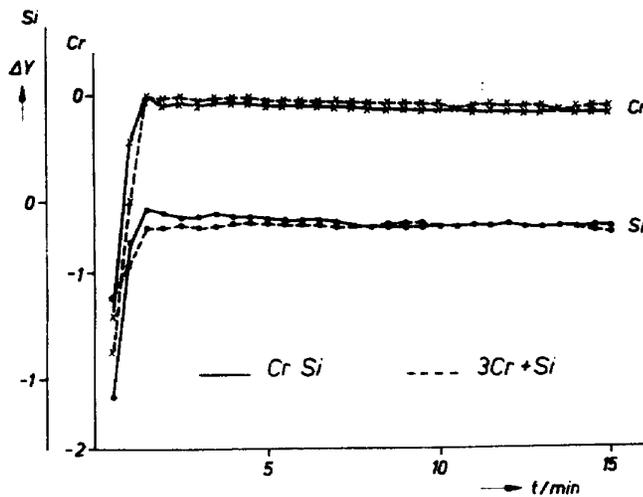


Bild 2: Fahrspetrogramme für das System Cr-Si
 $\Delta Y = \lg (I_{CrI} 302,2 / I_{CuI} 303,6)$ bzw.
 $\lg (I_{SiI} 288,2 / I_{CuI} 303,6)$

Analyten in unterschiedlichem chemischen oder physikalischen Zustand erhaltenen Endsignale repräsentiert den durch solche "Matrixeffekte" verursachten systematischen Analysenfehler. Bei wiederholten Aufnahmen gleichartiger Fahrspetrogramme gibt die Standardabweichung $s_{\Delta Y_E}$ Aufschluß über die zu erwartende Verfahrenspräzision (Reproduzierbarkeit), und Unterschiede zwischen gemittelten Endwerten können statistisch getestet werden (Vergleich zweier Mittelwerte mit dem t-Test [7]).

Aus den graphischen Darstellungen der Fahrspetrogramme in Bild 1 und Bild 2 ist qualitativ zu entnehmen, daß nach maximal 5 min Vorglimmen der Bindungseinfluß des Analyten praktisch verschwunden ist. Hier nicht wiedergegebene Fahrspetrogramme für gleichartige Substanzen mit verschiedenen Teilchengrößen lassen deutlich das Ansteigen der erforderlichen Vorglimmzeit mit wachsender Teilchengröße und schließlich das Ausbleiben eines stationären Zustandes bei zu groben Pulvern erkennen. Um zu objektiven Aussagen zu gelangen, wurden für jeweils zwei Bindungszustände die Differenzen $\Delta_{\Delta Y_E}$ statistisch auf Signifikanz geprüft.

Die Ergebnisse sind für sämtliche untersuchten Systeme zusammen mit Angaben über die mittlere Teilchengröße und die Schmelz- bzw. Sublimationstemperatur der untersuchten Substanzen sowie die Anzahl n der zugrundeliegenden Wiederholungen in Tab. 2 zusammengestellt.

Es zeigt sich nur im System Ti-C ein signifikanter Unterschied, der aber, wie sich im Nachhinein herausstellte, dadurch bedingt ist, daß das TiC nicht stöchiometrisch zusammengesetzt war. Weder der Bindungstyp noch extrem hohe Schmelz- bzw. Sublimationstemperaturen einer oder beider Komponenten eines Systems beeinträchtigen die Transportprozesse zur Einstellung des stationären Nichtgleichgewichtszustandes merklich, wenn hinreichend feindisperse Mischungen vorliegen.

In ähnlicher Weise läßt sich zeigen, daß auch Matrixeffekte im engeren Sinne weitgehend eliminiert werden. Aus dem Fahrspetrogramm im Bild 3 erkennt man, daß Nickel- und Zinkferrat sowie eine Eisen-Nickel-Legierung mit einem Nickelgehalt von 235 mg/g nach etwa 5 min zum "gleichen" Eisensignal führen,

Tab. 2: Statistische Auswertung von Fahrspetrogrammen chemischer Verbindungen und äquivalenter Gemenge

Analysen- substanz	$T_S(\infty)/^{\circ}\text{C}$	$\bar{d}/\mu\text{m}$	Analysenlinie λ/nm	n	$\bar{A}Y_E$	s_{AY_E}	$ \Delta\bar{A}Y_E $	Signifik. P = 0,95
WC	2750...2850	< 40	W 294,4	11	- 0,588	0,048	0,009	-
W/C	3370/3527 _{subl}			14	- 0,579	0,036		
WC	2750...2850	< 40	CI 247,9	11	- 1,203	0,098	0,009	-
W/C	3370/3527 _{subl}			14	- 1,194	0,116		
TiC	2950	< 40	TiII 324,2	8	0,530	0,058	0,010	-
Ti/C	1800/3527 _{subl}			8	0,540	0,042		
TiC	2950	< 40	CI 247,9	8	- 0,840	0,120	0,150	+
Ti/C	1800/3527 _{subl}			8	- 0,690	0,059		
ZnFe ₂ O ₄	1590	1,2...1,5	ZnI 330,3	6	- 0,276	0,043	0,012	-
ZnO/Fe ₂ O ₃	1975/1810	1,9...2,1/2,1		6	- 0,264	0,058		
ZnFe ₂ O ₄	1590	1,2...1,5	FeI 302,1	6	- 0,678	0,091	0,005	-
ZnO/Fe ₂ O ₃	1975/1810	1,9...2,1/2,1		6	- 0,673	0,118		
NiFe ₂ O ₄	1660	3,9...9,2	NiI 305,1	6	- 0,401	0,036	0,031	-
NiO/Fe ₂ O ₃	1950/1810	1,7...2,5/2,1		6	- 0,370	0,046		
NiFe ₂ O ₄	1660	3,9...4,2	FeI 302,1	6	- 0,656	0,055	0,044	-
NiO/Fe ₂ O ₃	1957/1810	1,7...2,5/2,1		6	- 0,612	0,056		
Ni-Fe-Leg	1450	3,5...9,8	NiI 305,1	13	- 0,225	0,023	0,013	-
Ni / Fe	1452/1535	8,5...15/27		13	- 0,238	0,025		
Ni-Fe-Leg	1450	3,5...9,8	FeI 302,1	12	- 0,520	0,023	0,011	-
Ni / Fe	1452/1535	8,5...15/27		13	- 0,509	0,021		
Cr ₃ Si	1710	< 40	CrI 302,2	3	- 0,077		0,014	
3Cr/Si	1615/1420			3	- 0,063			
Cr ₃ Si	1710	< 40	SiI 288,2	3	- 0,127		0,004	
3Cr/Si	1615/1420			3	- 0,123			

$T_S(\infty)$ Schmelz- bzw. Sublimations-
temperatur des kompakten
Festkörpers

\bar{d}_T mittlere Teilchengröße
der Pulver

λ Wellenlänge

n Anzahl der Wiederholungen

Signifikanztest: + : $t \geq t(0,95;f)$

- : $t < t(0,95;f)$

AY_E Endwert von
 $AY = \lg(I_{\text{Annal}}/I_{\text{CuI } 303,6})$

\bar{AY}_E, s_{AY_E} Mittelwert bzw. Standard-
abweichung von AY_E

$|\Delta\bar{AY}_E|$ Betrag der Differenz der
beiden \bar{AY}_E -Werte

was natürlich auch bedeutet, daß Unterschiede von etwa 8 % (rel.) mit diesem Übersichtsverfahren nicht festgestellt werden können.

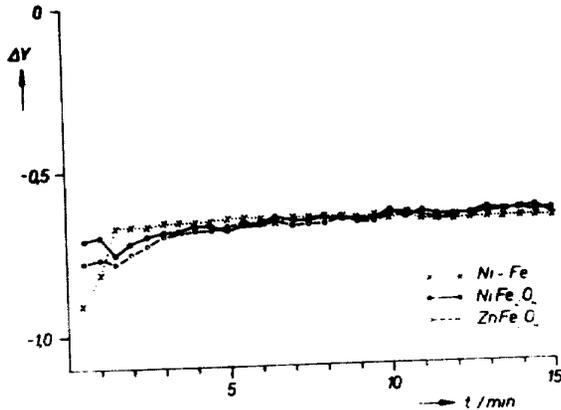


Bild 3:
Fahrspetrogramm für Eisen

$$\left(\Delta Y = \lg \frac{I_{\text{FeI } 302,1}}{I_{\text{CuI } 303,6}} \right)$$

in Spinellen und einem dem Nickelferrat äquivalenten Eisen-Nickel-Pulvermenge (Ni 235 mg/g)

Daß Bindungsform und Begleitelemente die Analysensignale nicht merklich beeinflussen, bestätigen auch die in Bild 4 und Bild 5 graphisch dargestellten Kalibrationsfunktionen. Bild 4 zeigt die Kalibrationskurve für NiO im System NiO-Fe₂O₃. Man erkennt einen linearen Verlauf im gesamten Konzentrationsbereich zwischen 10 und 960 mg/g NiO, und es spielt keine Rolle, ob die Kalibrationsproben aus Mischoxiden bestehen, die über gemeinsame Oxalatfällungen hergestellt worden sind und teilweise Mischkristallbildung aufweisen [8] oder aus mechanisch hergestellten Oxidgemengen. Bild 5 zeigt die Kalibrationskurven für Eisen, Molybdän und Silber in Nickelpulver, die ebenfalls über 2 Größenordnungen linear verlaufen und unabhängig davon sind, ob der Analyt als Metallpulver oder als Oxid zugegeben wurde.

3. Universalverfahren

Die vorgestellten Ergebnisse lassen erwarten, daß ein auf den genannten Arbeitsbedingungen beruhendes Verfahren nach einmaliger Kalibrierung der interessierenden Elemente für eine große Zahl unterschiedlicher Substanzen Gehaltsangaben liefert, die um weniger als den Faktor 1,5 vom wahren Wert abweichen und das

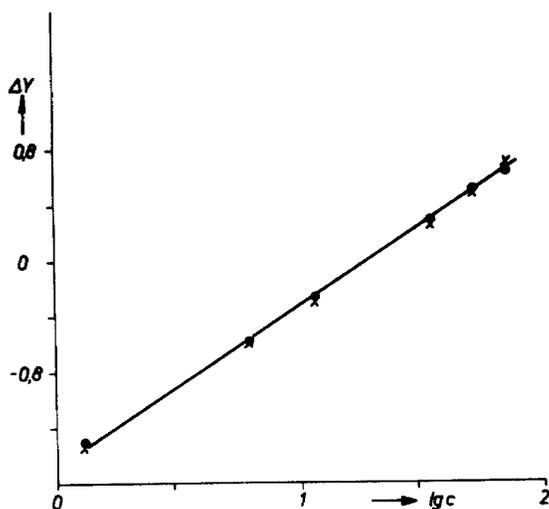


Bild 4: Kalibrationskurve für Nickel im System Ni-Fe₂O₃

$$(\Delta Y = \lg (I_{\text{NiI}305,1} / I_{\text{CuI}303,6}))$$

- Mischoxid mit teilweiser Mischkristallbildung
- x Oxidmenge

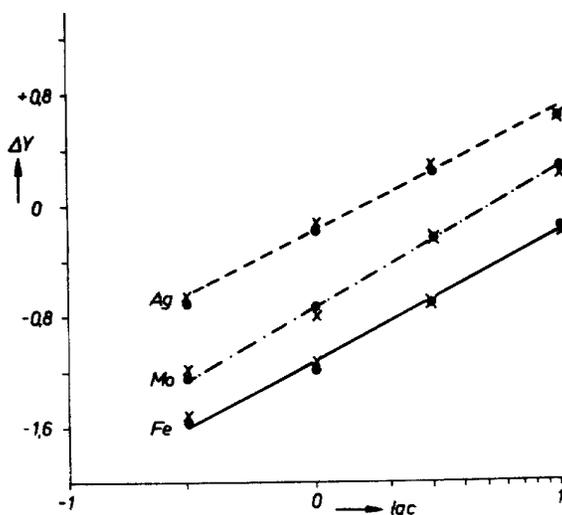


Bild 5: Kalibrationskurven für die Elemente Silber (AgI 328,1 nm) Molybdän (Mo 317,0 nm) und Eisen (FeII 259,8 nm) in Nickelpulver bei Zugabe der Analyten als Metallpulver (•) bzw. als Oxide (x)

daher analog zu ähnlichen Verfahren (vgl. [1]) als "Universalverfahren" bezeichnet werden darf. Die wahre Leistungsfähigkeit eines solchen Verfahrens kann erst nach einer längeren Zeit des Einsatzes unter realen Bedingungen beurteilt werden. Hier wurde eine erste praktische Erprobung an 9 unterschiedlichen Substanzen bekannter Zusammensetzung vorgenommen, zu denen neben einer Spex-Mischung geologische Materialien, Gläser, ein Metallpulver und Metalloxide (kompakte Legierungen in Salpetersäure gelöst, Nitrate nach dem Eindampfen an Luft geglüht) gehörten. Die mittleren Teilchengrößen waren unterschiedlich, aber in keinem Fall wurden Teilchen über 40 μm Durchmesser einbezogen. In diesen Untersuchungsobjekten sind nur wenige Elemente gemeinsam enthalten, so daß die Kalibration zunächst auf die Elemente Mg, Al, Ti, Mn und Fe beschränkt wurde. Als Grundmaterial für die Herstellung der "synthetischen Standards" diente Germaniumdioxid, da es in geeigneter Reinheit zur Verfügung stand und Germanium in unserem Labor als Analyt kaum von Interesse ist. Vormischungen wurden mit GeO_2 10 min im Achatmörser verrieben. Die Korngröße lag in allen Fällen unter 40 μm . Die Zusammensetzung der Standards ist aus Tab. 3 ersichtlich. MgO und MnO_2 waren nicht stöchiometrisch zusammengesetzt, weshalb die auf Grund der chemischen Analyse nachträglich korrigierten Gehalte aufgeführt sind.

Präparation und Anregung der Preßlinge erfolgte unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen (5 min Vorglimmen, 10 min Belichtung). Als Analysensignale dienten wiederum die Logarithmen des Intensitätsverhältnisses Analysenlinie/Cu-Vergleichsline CuI 303,6 nm. Diese ΔY -Werte wurden aus Dreifachmessungen ermittelt. Die verwendeten Analysenlinien sind in Tab. 3 mit aufgeführt.

In den Bildern 6 und 7 sind die Analysenfunktionen (Umkehrfunktionen der Kalibrationsfunktionen) graphisch dargestellt. Die Ergebnisse der ersten Erprobungen des Universalverfahrens enthält Tab. 4. Außer den bekannten Gehalten (Soll) sind die gefundenen Gehalte (Ist) und die prozentualen Abweichungen aufgeführt. Außerdem sind die aus Dreifachbestimmungen der verschiedenen Gehalte jedes Elementes berechneten mittleren Fehler-

Tab. 3: Synthetische Standardproben und verwendete Analysenlinien zur Kalibration des Universalverfahrens für 5 Elemente (Grundsubstanz GeO₂, Bezugslinie CuI 303,6 nm)

Nr. des Standards	Gehalte in mg/g					Fe ₂ O ₃
	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO ₂		
1	107	0,20	-	0,18		200
2	35	0,66	200	0,58		66
3	11	2,0	66	1,8		20
4	3,5	6,6	20	5,8		6,6
5	1,1	20	6,6	17,5		2,0
6	0,35	66	2,0	58		0,66
7	0,11	200	0,66	175		0,20
Analysenlinie λ/nm	MGI 285,2	ALI 308,2	TiII 337,2	Mn 279,5		FeI 302,1

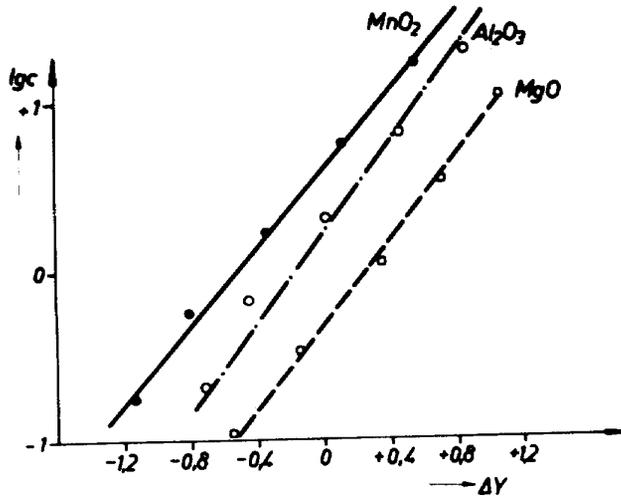


Bild 6: Analysenfunktionen für das Universalverfahren (vgl. Tab. 3)

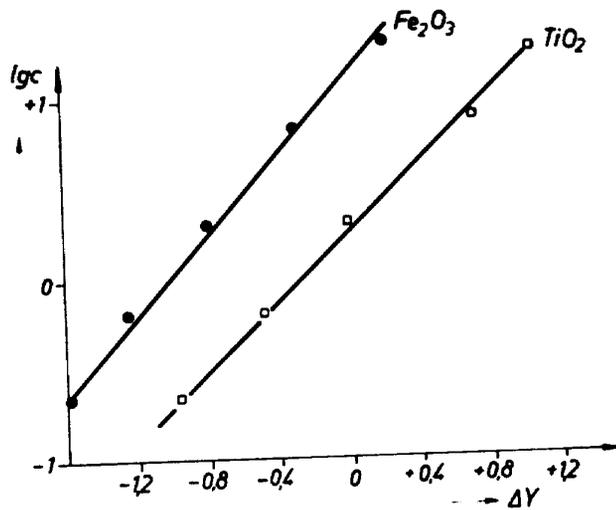


Bild 7: Analysenfunktionen für das Universalverfahren (vgl. Tab. 3)

Tab. 4: Erprobung des Universalverfahrens an unterschiedlichen Substanzen bekannter Zusammensetzung

Analysen- substanz	Gehalte in mg/g											
	MgO		Al ₂ O ₃		TiO ₂		MnO ₂		Fe ₂ O ₃			
	Soll	Ist Δ%	Soll	Ist Δ%	Soll	Ist Δ%	Soll	Ist Δ%	Soll	Ist Δ%		
Schwarz- schiefer	18	23 +28	159	210 +32	7,1	7,0 -1	0,5	1,4 +180	67	78 +16		
Basalt	75	75 0	162	190 +17	11	11 0	1,8	2,5 +39	97	96 - 1		
Sphalerit	1,7	1,3 -24	4,8	3,8 -21	0,3	<2 -	5,7	6,5 +14	183	200 + 9		
Flechglas	44	50 +14	11,0	7,5 -32	0,4	<2 -	-	-	5,4	5,0 - 7		
Vielkompo- nentenglas	100	96 -4	20	21 +5	10	10 0	-	-	-	-		
Spex Mix 1000	21	28 +33	24	25 +4	21	26 +24	20	23 +15	18	21 +17		
Messing (oxydiert)	-	- -	10,3	7,8 -24	-	- -	4,4	4,9 +11	13,7	6,5 -53		
Stahl (oxydiert)	-	- -	15,5	17,0 +10	-	- -	5,9	6,0 +2	nicht bestimmt	nicht bestimmt		
Nickelpulver	11	12 +9	2	2 0	66	61 -8	1,8	2,0 +11	20	19 - 5		
v		1,25		1,18		1,12		1,14		1,33		
f		10		15		8		11		11		

v Faktor zur Charakterisierung der Verfahrenspräzision (Reproduzierbarkeit)
f Anzahl der statistischen Freiheitsgrade bei der Schätzung von v

faktoren (entlogarithmierte Standardabweichung der Gehaltslogarithmen [1]) als Maß für die Wiederholbarkeit angegeben. Man erkennt, daß von insgesamt 37 Analyseergebnissen nur 6 Abweichungen von mehr als 30 % aufweisen bei einer Reproduzierbarkeit, die durch den Faktor 1,2 bis 1,3 gekennzeichnet ist. Dabei ist zu bedenken, daß die Untersuchungsproben nicht die Qualität von zertifizierten Standardreferenzmaterialien hatten und die Leistungsparameter des Verfahrens sicher noch durch weitere Homogenisierung der Pulvergemische verbessert werden können. Exaktere Angaben über Fehlerursachen und -anteile lassen sich bei Vorliegen einer größeren Anzahl von Analyseergebnissen und einer breiteren Substanzpalette mit Hilfe der mehrfachen Varianzanalyse [9] gewinnen. Dabei sind allerdings Ausnahmen, d.h. Materialien, für die das Verfahren nicht geeignet ist, nicht ganz auszuschließen. Als Beispiel dafür ist nach der bisherigen Erfahrung Si_3N_4 zu nennen. Außerdem ist das Verfahren gegenwärtig vorwiegend für Gehalte ≥ 1 mg/g einsetzbar.

4. Zusammenfassung

An Hand praktischer Beispiele wurde gezeigt, daß mit der Glimmentladungslichtquelle ein Universalverfahren der optischen Emissionsspektralanalyse für pulverförmige Substanzen entwickelt werden kann, das nach einmaliger Kalibration Übersichtsanalysen in sehr unterschiedlichen Materialien mit einer Genauigkeit ermöglicht, die durch einen Gesamtfehlerfaktor um 1,3 charakterisiert ist. Das Verfahren dürfte damit für höhere Gehalte die bisher bekannten Universaltechniken der optischen Spektralanalyse und der Funkenmassenspektrographie übertreffen.

Literatur

- [1] G. Ehrlich, U. Stahlberg and H. Scholze: Spectrochim. Acta 37B, 45 (1982) und Spectrochim. Acta 38B, 1071 (1983)
- [2] W. Grimm: Naturwiss. 54, 586 (1967)
- [3] S. El Alfy, K. Laqua and H. Maßmann: Fres. Z. Anal. Chem. 263, 1 (1973)
- [4] H. Mai and H. Scholze: Spectrochim. Acta 41B, 797 (1986)
- [5] H. Mai and H. Scholze: Spectrochim. Acta 42B, 1187 (1987)
- [6] H. Mai: Dissertation B, Akademie der Wissenschaften der DDR, ZFW Dresden, in Vorbereitung
- [7] K. Doerffel: Statistik in der analytischen Chemie, 2. durchges. Auflage, VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982
- [8] G. Ehrlich: Dissertation, TH Dresden, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, 1958
- [9] U. Stahlberg and G. Ehrlich: Spectrochim. Acta 41B, 295 (1988)

SPEKTROCHEMISCHE ANALYSE VON ZINK, ZINKLEGIERUNGEN UND ZINKERZEN MIT DER GLIMMENTLADUNGSLAMPE ALS LICHTQUELLE

M. DOGAN und A. ÜLGEN
Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkei

Die von W. Grimm in den Jahren 1967-1968 entwickelte Glimmentladungslampe wird seit 20 Jahren als Anregungsquelle bei der spektrochemischen Analyse benutzt.

Obwohl die Glimmentladungslampe zur Analyse zahlreicher Materialien, wie Metallproben, Oxiden, Schlacken, Mineralien, Erzen, Gesteinen sowohl in der Technik als auch in der Forschung weitgehende Verwendung gefunden hat, wurde sie bis jetzt bei der Analyse von metallischem Zink und seinen Erzen nicht systematisch untersucht. In der Türkei machte ein Zink- und Blei-Hüttenwerk (CINKUR) seine Produktionskontrolle sowie die Analyse seiner Rohstoffe mit naßchemischen und elektrochemischen Analysenmethoden, zum Teil auch mit der AAS. Wir haben für dieses Werk untersucht, wie weit die Qualitätskontrolle der Rohstoffe und Endprodukte spektrochemisch mit Hilfe der Glimmentladungslampe gemacht werden kann. Eigene Versuche des Unternehmens waren bisher nicht erfolgreich.

Nach den vorhandenen Erfahrungen mit der Glimmlampe wird die Analysenprobe nicht thermisch verdampft wie in anderen Anregungsquellen, sondern zerstäubt. Im Abbaugleichgewicht repräsentiert der atomare Dampf die ursprüngliche Probe in ihrer mittleren Zusammensetzung. Der niedrige Druck im Anregungsraum vermindert die Wechselwirkung der verschiedenen Elemente der Analysenprobe untereinander. Matrix- und Interelement-Effekte treten kaum auf. Systematische Fehler sind selten, daher sind die Analysen weitgehend richtig. Wegen dieser guten Eigenschaften waren wir davon überzeugt, daß die Glimmlampe auch bei der Zinkanalyse eingesetzt werden könnte. Wir haben mit dieser Hoffnung die Bestimmungen von Spurenelementen, Nebenbestandteilen und Hauptbestandteilen in metallischem, niedriglegiertem Zink, in Messing und in Zinkerzen systematisch untersucht.

Als Referenzproben wurden von einigen Firmen und dem Zinkhüttenwerk erhaltene Materialien benutzt. Es sind die Kirk Morris 720-770 Zinklegierungsreihe, Appex dc 1,2,3., NBS 1100, ZAMAG-3, ZAMAG-5 und die MS-Serie. Als Analysenproben wurden die Produkte des Zink-Bleihüttenwerks und der MKE-Messingfabrik sowie ihre Rohstoffe verwendet.

Die bei dieser Arbeit verwendete Glimmentladungslampe und die Meßgeräte wurden nicht auf dem Markt als fertige Geräte gekauft, sondern zum größten Teil als "home made" fertiggestellt. In der Tabelle 1 sind die technischen Daten des Spektrometers, der Anregung und der Lichtmessung angegeben. Als Monochromator diente der umgebaute Beckman DU-Monochromator mit Schrittmotor und zehn unterschiedlichen Scan-Geschwindigkeiten. Die Glimmlampe und ihr Strom-Spannungs-Versorgungsgerät wurden nach Daten und Zeichnungen des Instituts für Spektrochemie an der Universität Hacettepe gebaut. Die vom Photomultiplier erhaltenen photoelektrischen Signale wurden auch mit einem Eigenbau-Digitalintegrator gemessen.

Die Arbeitsbedingungen für die Bestimmung verschiedener Elemente in Zink, Messing und in Zinkerzen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Lampe wurde für die Analyse von metallischem Zink und Zinkerzen mit konstanter und stabilisierter Leistung, bei der Analyse von Messing dagegen mit konstanter und stabilisierter Spannung betrieben. Die Stromstärke wurde bei allen Messungen niedrig gehalten, um eine gute Kühlung der Proben zu gewährleisten. In diesen Fällen wurden gute Ergebnisse erzielt. Die Vorbrennzeit mußte bei der Analyse von Zinkerzen mindestens eine Minute sein, um stabile Intensität der Analysenlinien zu erreichen.

Die Kalibrierdaten für die Bestimmung der in Zink vorkommenden verschiedenen Elemente und ihre Konzentrationsbereiche sind in Tabelle 3 angegeben. Wie man sieht, kann man diese in Zink vorkommenden sechs Elemente bis zu niedrigen Konzentrationen mit guter Korrelation kalibrieren. Wir haben sogar ohne Bezugsintensitätsmessung für die Pb-, Cd- und Sn-Bestimmungen gute Kalibrierkurven erhalten. Das zeigt, daß auch Absolutmessungen möglich sind. In Abb. 1 sind zwei Kalibrierkurven als Beispiele angegeben. In Tabelle 4 sind die Daten der Kalibrierkurven für die Bestimmung von Cu, Mg und Al in verschiedenen Zinkstandardproben zusammengestellt. Diese Elemente liegen in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen. Sie können mit einer guten Kalibrierung in unterschiedlichen Proben

bestimmt werden. Die in der letzten Zeile angegebenen Daten für Cu wurden zum Beispiel mit 11 Proben aus drei unterschiedlichen Standardserien ermittelt. Die Kalibrierkurve für die Bestimmung von Cu in Zink nach diesen Angaben ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Die Kalibrierdaten für die Bestimmung von Al, Cu und Mg in Zinklegierungen sind in Tabelle 5 und die nach diesen Angaben gezeichnete Kalibrierkurve für die Al-Bestimmung ist in Abb. 3 angegeben. Für diese letztgenannte Bestimmung benötigt man zwei Kalibrierkurven, eine bis zur Al-Konzentration 3,5 % und eine andere, die ab 3,5 % zu benutzen ist /1/, wenn man die Analyse mit Funkenanregung durchführt. Nach den hier mitgeteilten Ergebnissen kann man sagen, daß bei der Bestimmung von Al in Zinklegierungen mit der Glimmentladungslampe kein Matrixeffekt vorhanden ist.

Um die Richtigkeit der Analysen zu prüfen, haben wir drei Elemente in drei zertifizierten Zinkproben erneut bestimmt. In Tabelle 6 sind die im Zertifikat angegebenen und die gefundenen Konzentrationen dieser Elemente gegenübergestellt. In der Tabelle sind die angegebenen Konzentrationen in der zweiten Spalte, die gefundenen in der dritten Spalte und die prozentualen Abweichungen in der vierten Spalte angegeben. Letztere liegen unter 10 % auch bei niedrigen Konzentrationen. In der letzten Spalte sind die Standardabweichungen angegeben. Hierfür wurden die Messungen jeder Probe auf einem neuen Brennfleck wiederholt. Die Standardabweichungen der Analyse liegen unter 5 %.

Als weiteres Problem haben wir die Nebeneinander-Bestimmungen von Spurenelementen, Nebenbestandteilen und Hauptbestandteilen in Messing untersucht. Die Glimmlampe wurde schon von vielen Wissenschaftlern für die Analyse von Messing und Bronze benutzt /2,3,4/. In Messing wurde die Bestimmung der Hauptbestandteile Cu und Zn mit guter Genauigkeit und Richtigkeit im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, durchgeführt /4/. Wir haben hier die Analyse von technischem Messing für eine Messingfabrik durchgeführt. In Messing haben wir die Elemente Sn, Fe, Al, Pb und Ni mit guter Genauigkeit bestimmt. Die Kalibrierdaten für diese Bestimmung sind in Tabelle 8 zusammengestellt. In Messing kann man die Kalibrierkurven für die Bestimmungen von Sn und Fe auch ohne Bezugsintensitätsmessung mit guter Korrelation zeichnen. Als Bezugssignal wurden aber hierfür die Summe der Intensitäten von Cu und Zn gemessen. Die in der

ersten und dritten Zeile angegebenen Daten beziehen sich auf die Messungen von absoluten Intensitäten. In Abb. 4 ist die Kalibrierkurve für die Bestimmung von Nickel in Messing als Beispiel dargestellt. Die geeigneten Linien des Entladungsgases ergeben als Bezugssignal auch gute Korrelationen.

Für die Bestimmung von Cu und Zn in Messing wurde die Glimmentladungslampe bei verschiedenen Entladungsbedingungen betrieben. Die besten Ergebnisse erzielt man, wenn die Lampe mit niedriger, konstanter und stabilisierter Leistung betrieben wird. Für die Kalibrierung und für die Bestimmung der Hauptbestandteile wurde die weitverbreitete Methode der "Binärverhältnisse" benutzt. Die Kalibrierkurven für diese Bestimmung wurde in Abb. 5 angegeben. In Abb. 5 zeigt die Kurve (a) die Bestimmung von Cu und Zn in einer MS-Serie (selbst hergestellt), die Kurve (b) die gleiche Bestimmung in der NBS-C-1100-Serie. Die Korrelationsdaten für diese Bestimmungen wurden in Tabelle 9 zusammengestellt. Die spektrochemische Bestimmung der Hauptbestandteile wird mit den üblichen naßchemischen Verfahren in Tabelle 10 verglichen. Statistische Auswertungen zeigen keine signifikanten Differenzen zwischen den Ergebnissen nach diesen beiden Methoden.

Zum Schluß möchte ich einige Ergebnisse unserer Arbeiten über die Analyse von Zinkerzen mit der Glimmlampe mitteilen. Die Proben haben wir vom Zink-Bleihüttenwerk in Kayseri erhalten. Die vorangereicherten Zink- und Bleierze wurden zuerst fein gemahlen, dann mit dem elektrochemisch hergestellten Kupferpulver homogen gemischt und zu Tabletten gepreßt. Diese Preßtabletten wurden wie üblich zur Analyse benutzt. Hierfür hatten wir keine guten Referenzproben zur Verfügung. Die vom Zinkhüttenwerk erhaltenen Referenzproben wurden in gleicher Weise mit Kupferpulver gemischt und gepreßt. In der Tabelle 11 sind die Kalibrierwerte für die Bestimmung von vier Elementen angegeben. Die Kalibrierkurven sind für Fe und Zn in Abb. 6 dargestellt.

Literatur

1. E. Perman, J. Perman, D. Simić, B. Pavlović:
Proc.Coll.Spectr.Intern.ZL (XXIV.CSI), Vol.4, S.586, 1985.
2. R. Kruger: Dissertation, University of Pretoria S.Africa, 1976.
3. D. S. Gough, J. V. Sullivan, Analyst, 103, 887-890 (1970).
4. J. A. C. Broekaert, R. Klockenkamper, J. B. Ko,
Fresenius Z.Anal.Chem. 316, 256-260 (1983).

Tabelle 1

Technische Daten über die spektrale Zerlegung, Lichtführung, Lichtquelle und Lichtmessung bei der Analyse

Spektrale Zerlegung (Monochromator)

Umgebautes Beckman DU-Spektralphotometer mit 0,5 m Brennweite und Quarzprismen (Winkel von 30°)

Theoretisches Auflösungsvermögen $R_0 = 8750$ (bei $\lambda = 300$ nm) und $R_0 = 25000$ (bei $\lambda = 200$ nm)

Dispersion : 3,5 nm/nm (bei $\lambda = 300$ nm)

Spektralbereich : 200 - 1000 nm (praktisch bis 450 nm)

Lichtführung

Abbildung der Lichtquelle in die Optik des Spektralgerätes

Lichtquelle

Selbstgebaute Glimmentladungslampe nach Grimm mit selbstgebaudem Strom-Spannung-Versorgungsgerät (bis 200 mA, 2000 V, mit stabilisierter Strom-, Spannung- und Leistung-Mode)

Entladungsgas : Argon, Druck 680 bis 800 Pa

Lichtmessung

Photoelektrische Lichtmessung

Photovervielfacher (EMI 9526 B), Vorverstärker, Digital-Integrator (VCO-voltage controlled osc., 6 digit counter, und timer), X-T Schreiber, Linear Model, mit 10 mV Eingangs-Spannung.

Tabelle 2

Versuchsbedingungen für die Bestimmung verschiedener Elemente in Reinzink, Messing und Zinkerzen

	Zink	Messing	Zinkerze
Entladungsart (stabilisiert)	Konst. Leistung (60 W)	Konst. Spannung (800 V)	Konst. Leistung (60 W)
Spannung (V)	700 - 800	800	700 - 800
Stromstärke (mA)	70 - 80	80 - 90	70 - 80
Argon - Druck (Pa)	800	800	680
Vorbrennzeit (s)	30	40	60
Spaltbreite (μm)	10	10	40
Meßzeit (s)	10	10	10

Tabelle 3

Kalibrierparameter für die Bestimmung verschiedener Elemente in Zink

Analysenlinie $\lambda(\text{nm})$	Bezugslinie $\lambda(\text{nm})$	Konz.- Bereich (%)	B	r	Art der Kalibrierung
Cu 224.7	Zn 213.9	0.01 - 1.44	1.03	0.9987	$\Delta Y_{X,R} - \log c$
Al 257.5	Zn 258.25	3.40 - 4.71	0.89	0.9973	$\Delta Y_{X,R} - \log c$
Mg 285.2	Zn 280.1	0.013 - 0.087	0.95	0.9980	$\Delta Y_{X,R} - \log c$
Pb 220.3	-	0.05 - 1.2	0.69	0.9983	$I_X - c (\%)$
Pb 220.3	Zn 213.9	0.05 - 1.2	1.09	0.9986	$\Delta Y_{X,R} - \log c$
Cd 228.8	-	0.05 - 0.47	1.07	0.9995	$I_X - c (\%)$
Cd 228.8	Zn 213.9	0.05 - 0.47	0.84	0.9975	$\Delta Y_{X,R} - \log c$
Sn 284.0	-	0.05 - 0.45	1.43	0.9994	$I_X - c (\%)$
Sn 284.0	Zn 280.1	0.05 - 0.45	0.94	0.9983	$\Delta Y_{X,R} - \log c$

B : Steigung , r : Korrelationskoeffizient

Tabelle 4

Daten der Kalibrierkurven für die Bestimmung von Cu, Mg und Al in drei unterschiedlichen Zinkstandardproben

Analysenlinie λ (nm)	Standard- Proben	Konz.- Bereich (%)	A	B	r
Cu 224,7	ZAMAG-5	0,59 - 1,44	-0,13	1,06	0,9996
Mg 285,2		0,014- 0,087	1,19	0,98	0,9999
Al 257,5		3,40 - 4,56	-0,48	0,91	0,9999
Cu 224,7	ZAMAG-3	0,10 - 0,30	-0,28	0,95	0,9993
Mg 285,2		0,013- 0,066	1,18	0,95	0,9999
Al 257,5		3,61 - 4,71	-0,55	0,97	0,9936
Cu 224,7	Reinzink	0,001- 0,011	-0,19	0,99	0,9908
Cu 224,7	Alle Standard Proben	0,001- 1,440	-0,12	1,01	0,9935

B und r wie in Tabelle 3, $A = \log c$ (wenn $I_x = I_R$)

Tabelle 5

Daten der Kalibrationskurven für die Bestimmung von Al, Cu und Mg in Zinglegierungen

Analyselinie λ (nm)	Bezugslinie λ (nm)	Konzentration bereich (%)	B	r
Al 257,5	Zn 258,2	0,74 - 9,32	1,02	0,9994
Cu 224,7	Zn 213,9	0,30 - 2,90	0,97	0,9959
Mg 285,2	Zn 280,2	0,03 - 0,20	0,81	0,9956

B_i und r wie in Tabelle 3

Tabelle 6

Richtigkeitsprüfung für die Bestimmung verschiedener Elemente in Zink mit der Glimmlampe anhand von zertifizierten Referenzmaterialien

Element	Konzentration (%)			
	Angegeben	Gefunden ¹	Abweichung (%)	s _r (c) (%)
Al	4,02	4,09	1,7	-
Cu	1,00	0,97	3,1	-
Cu	0,001	0,00094	6,2	-
Mg	0,047	0,043	8,5	-
Al	4,60	4,67 $\bar{\pm}$ 0,12 (n = 8)	1,6	3,1
Cu	1,97	1,77 $\bar{\pm}$ 0,07 (n = 7)	9,9	4,3
Mg	0,182	0,165 $\bar{\pm}$ 0,005 (n = 11)	9,4	4,6

(1) mit P = 0.95

Tabelle 8

Kalibrierwerte für die Bestimmung verschiedener Elemente in Messing

Analysenlinie λ (nm)	Bezugslinie λ (nm)	c - Bereich (%)	B	r
Sn 317,5	-	0,210 - 0,880	0,81	0,9992
Sn 317,5	Zn 334,5 Cu 324,7	0,210 - 0,880	0,81	0,9997
Fe 374,5	-	0,044 - 0,260	0,52	0,9999
Fe 374,5	Zn 334,5	0,044 - 0,260	0,74	0,9957
Al 396,1	Cu 224,7 ¹ Zn 213,9	1,46 - 2,80	0,85	0,9999
Pb 220,3	Cu 224,7 Zn 213,9	2,00 - 3,73	0,91	0,9997
Ni 341,4	Cu 324,7 Zn 334,5	0,013 - 0,160	0,50	0,9984

$$(1) I_R = I_{Cu} + I_{Zn} + I_{Al}$$

B und r, wie in Tabelle 3

Tabelle 9

Vergleich der Kalibrierwerte für die Bestimmung von Cu und Zn in zwei verschiedenen Messing-Standards

Referenz- Proben	A	B	r	c-Bereich von Cu (%)	c-Bereich von Zn (%)
NBS	-0,31	0,49	0,9983	59,23 - 80,10	18,10 - 35,70
MS	-0,31	0,51	0,9980	58,63 - 90,50	9,50 - 37,97

B und r wie in Tabelle 3, $A = \log c$ (wenn $I_X = I_R$)

Tabelle 10

Vergleich der naßchemischen und spektrochemischen Analysenergebnisse für Cu und Zn in Messing

Analysen Methode	Cu (%)	s (Cu)	s_r (Cu)	Zn (%)	s (Zn)	s_r (Zn)
Spektrochemisch mit Glimmlampe	74,47	0,96	1,29	25,53	0,96	3,77
Volumetrisch	73,80			26,15		
Differenz	0,67			0,62		

Tabelle 11

Kalibrationswerte für die Bestimmung verschiedener Elemente in Zinkergüssen

Analysenlinie λ (nm)	Bezugslinie λ (nm)	B	r	c-Bereich (%)	Art der kalibr.
Zn 213,9	Cu 219,9	0,37	0,9968	39,63-57,44	$\Delta Y_{XR} - \log c$
Cd 288,8	Cu 219,9	0,31	0,9993	0,103-2,400	$I_X/I_R - c_X$
Fe 302,0	Cu 282,4	1,33	0,9999	0,71 - 5,20	$\Delta Y_{XR} - \log c$
Pb 220,3	Cu 219,9	0,03	0,9977	4,51-29,12	$I_X/I_R - c_X$

B und r wie in Tabelle 3

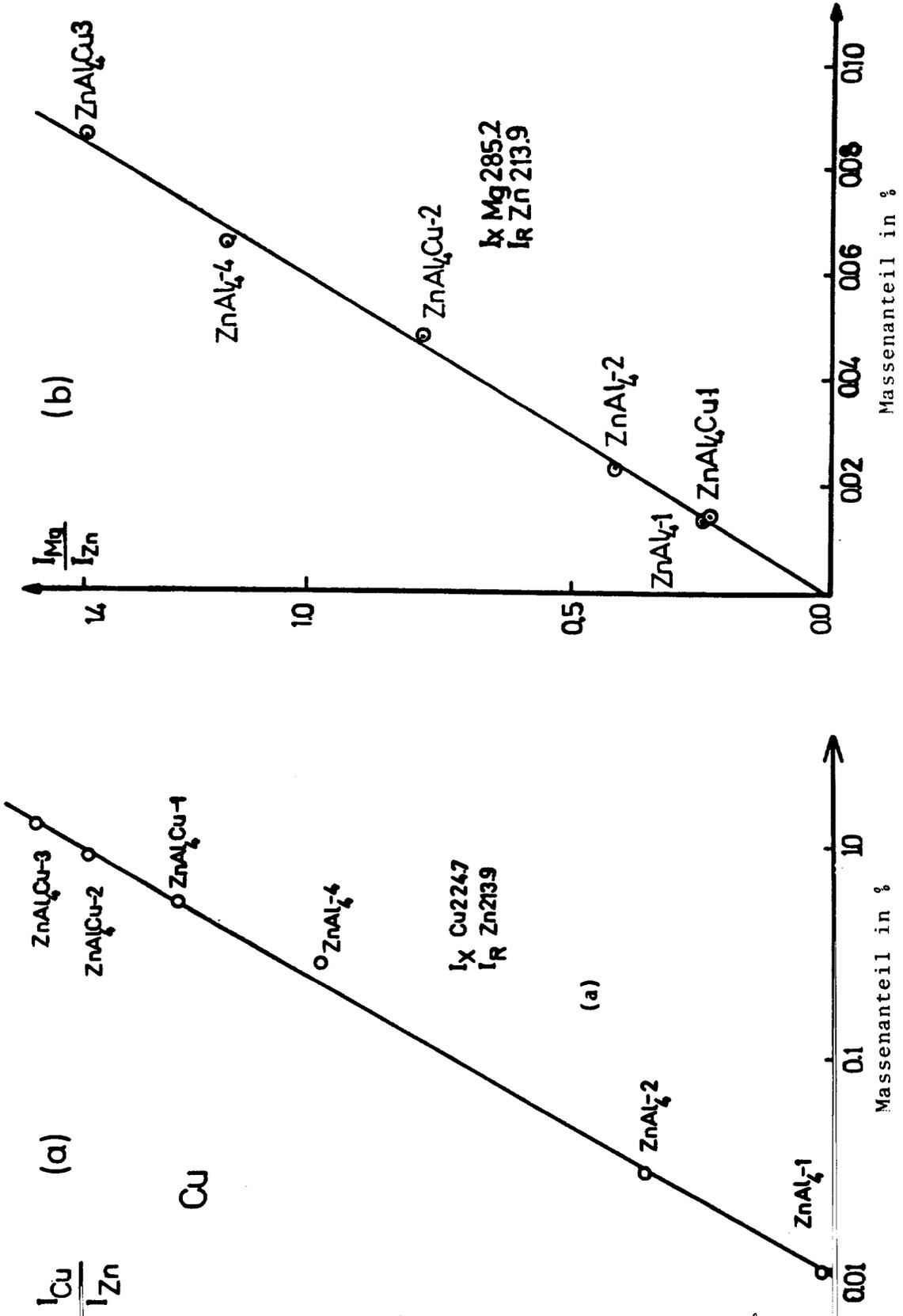


Abb.1. Kalibrierkurven für die Bestimmung von Cu (a) und Mg (b) in Zink

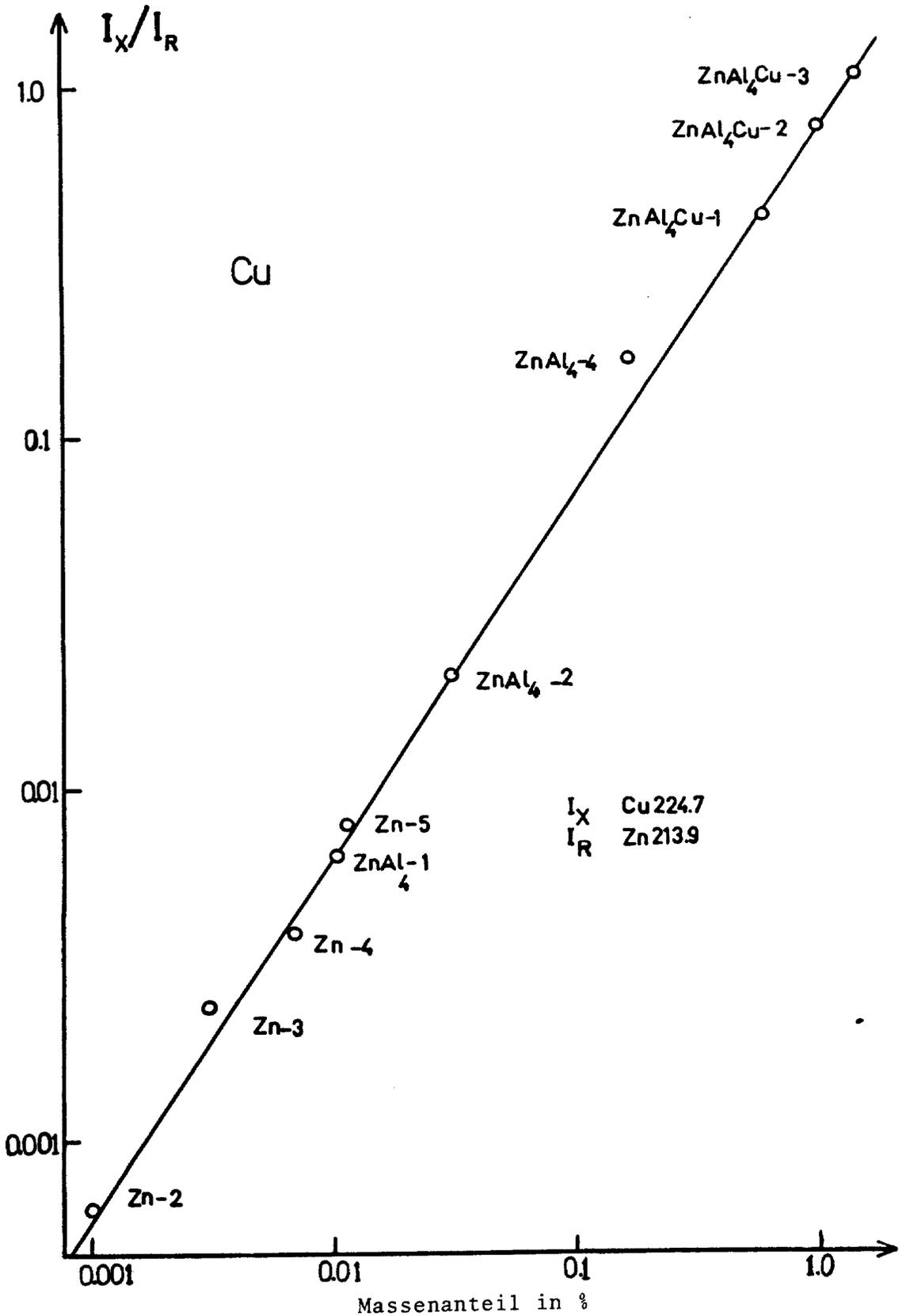


Abb. 2. Kalibrierkurve für die Bestimmung von Cu in verschiedenen

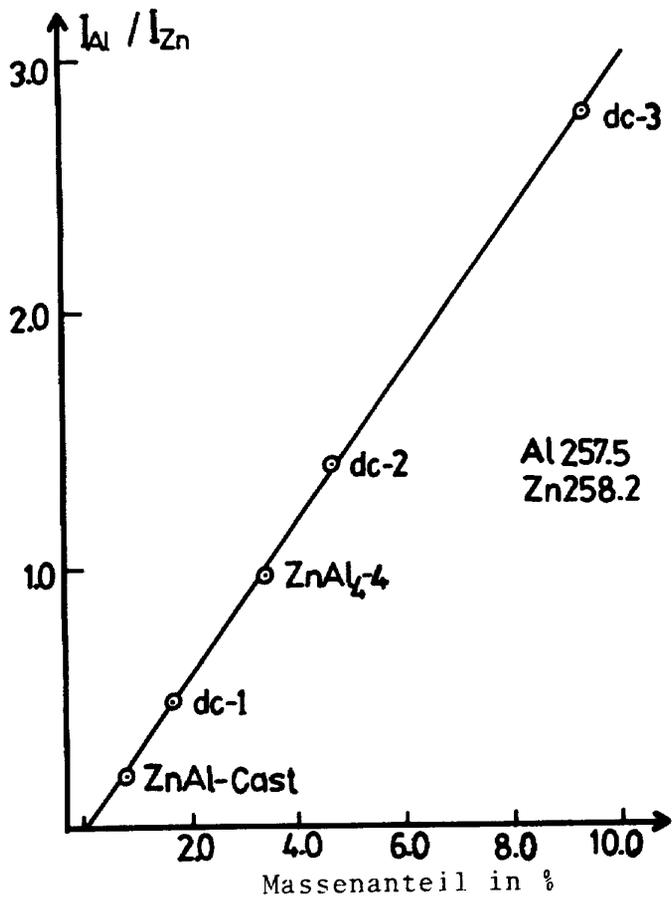


Abb.3. Al-Bestimmung in Zinklegierungen

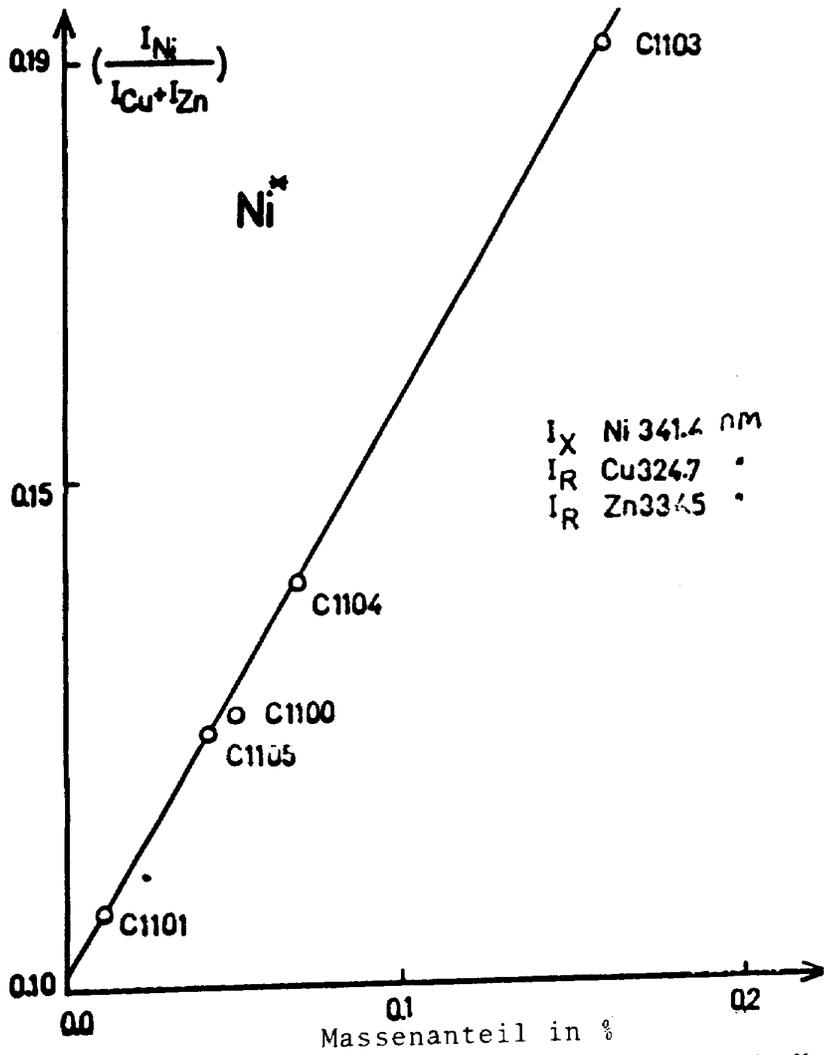


Abb.4. Kalibrationskurve für die Bestimmung von Ni in Messing

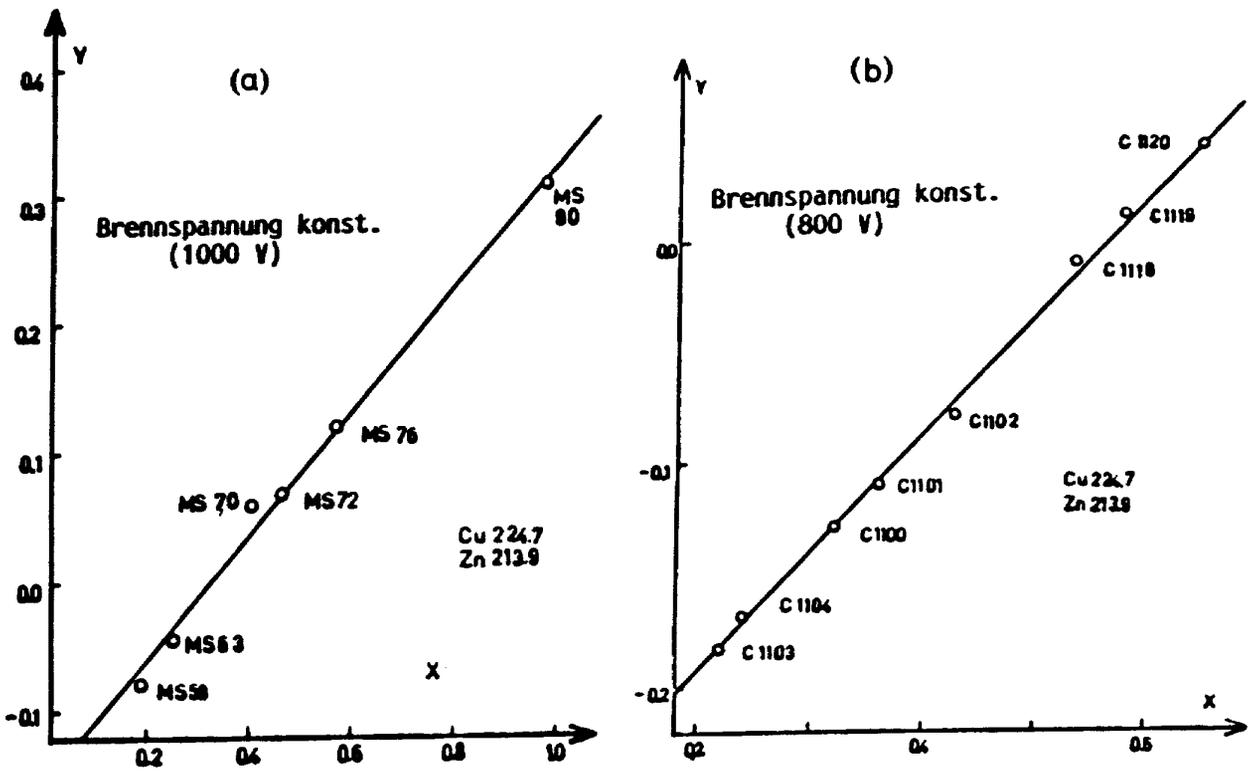


Abb.5. Kalibrationskurve für die Bestimmung von Zn und Cu in Messing a) in MS-Standardproben, b) in NBS-C1100 Standardproben ; $Y = \log (I_{Cu}/I_{Zn})$ und $X = \log (c_{Cu}/c_{Zn})$

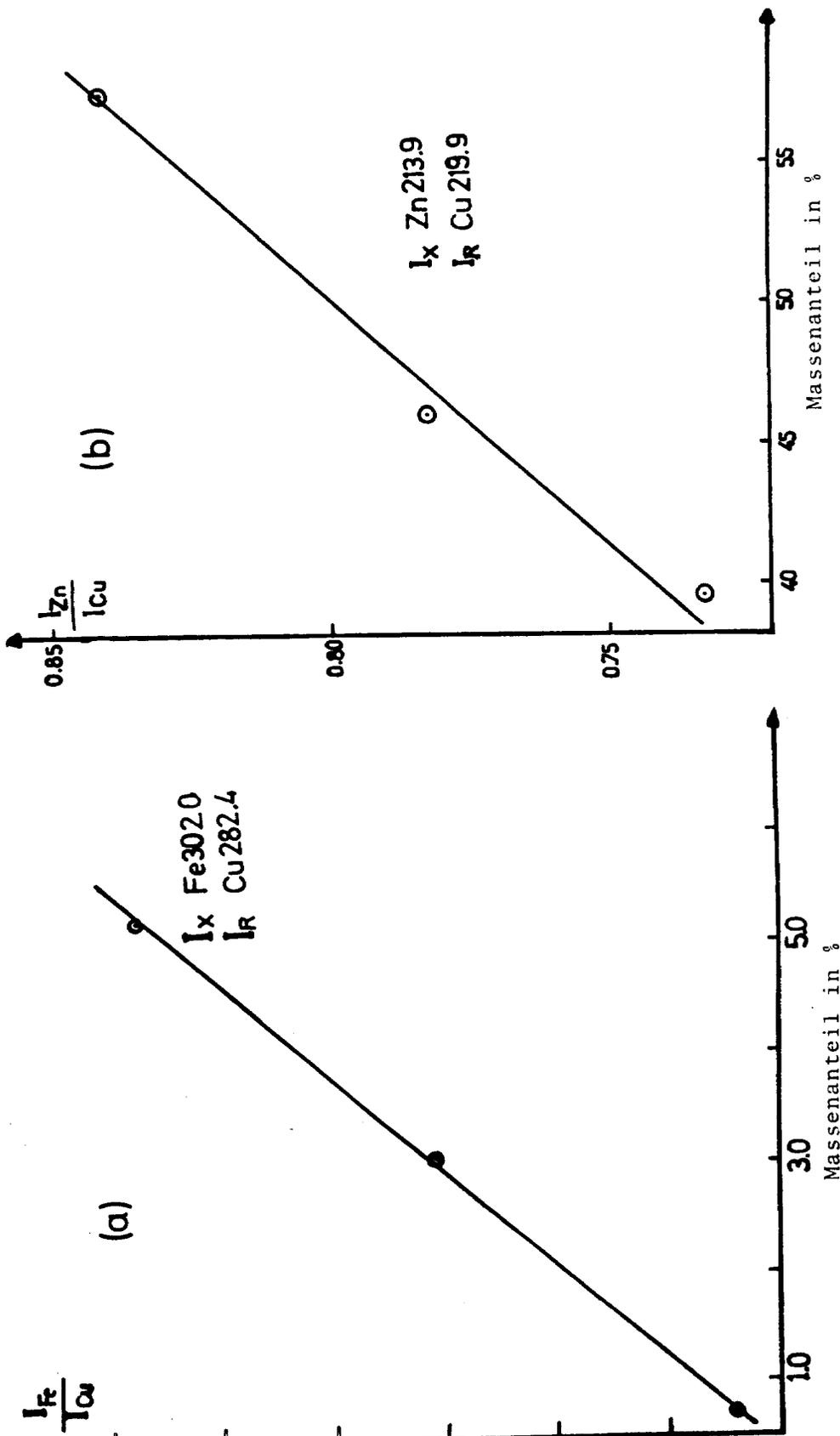


Abb. 6. Kalibrationskurven für die Bestimmung von Fe (a), Zn (b) in Zinkern

ANWENDUNG DER GLIMMENTLADUNG FÜR UNTERSUCHUNGEN AN EISEN- UND NICKEL-BASIS-LEGIERUNGEN

D.S. Guntur, M. Mazurkiewicz, A. Naoumidis und H. Nickel
Institut für Reaktorwerkstoffe
Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Postf. 1913, 5170 Jülich, BRD

Einleitung

Hochtemperaturlegierungen auf Fe- und Ni-Basis werden u.a. bei wärmeauskoppelnden Systemen eingesetzt. Neben den mechanischen und physikalischen Eigenschaften dieser Werkstoffe interessiert das Langzeitverhalten dieser Werkstoffe unter korrosiven Bedingungen (1). Die GDOS (Glow Discharge Optical Spectroscopy) soll zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung und der Elementverteilung anhand von Tiefenprofilen der Korrosions- und Schutzschichten eingesetzt werden.

Ziel der Arbeit war die Untersuchung von Einflüssen der Glimmlampenparameter auf die Form des gebildeten Kraters, die Krateroberfläche und die Intensitäten der Spektrallinien. Weiterhin wurden erste GDOS-Tiefenprofile und Röntgenbeugungsdiagramme an Korrosionsschichten aufgenommen.

Ergebnisse

Für eine repräsentative Analyse von Schichten ist der Abbau des Probenmaterials in ebenen Schichten und somit die zylindrische Form des Brennflecks von Wichtigkeit. Es wurden in erster Linie Optimierungen der Analysebedingungen durchgeführt. Untersucht wurden die Kraterformen sowie die spezifischen Abbrandstrukturen des Brennflecks in Abhängigkeit von den elektrischen Glimmlampenparametern. Hierbei konnten bei Untersuchungen an INCONEL alloy 617 (NiCr22Co12Mo)-Proben eine eindeutige Abhängigkeit der Kraterprofile und der Rauigkeit des Brennflecks von der Brennspannung und vor allem von der Stromstärke festgestellt werden (Abb. 1,2). Bei niedriger Stromstärke erfolgt ein ebener Abbau der Probenoberfläche, der eine Analyse mit guter Tiefenauflösung ermöglicht.

Die Stromstärke wirkt sich jedoch signifikant auf die Linienintensitäten aus (2-5). Hohe Stromstärken führen zu einer besseren Nachweisbarkeit (Abb. 3).

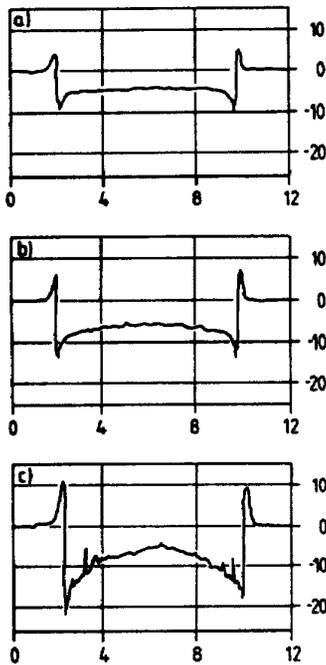


Abb. 1 Einfluß der Stromstärke auf die Form der Glimmlampenkrater an INCONEL-617-Proben (Abbauzeit 120 s)
 a. 1000 v/ 60 mA
 b. 1000 V/ 90 mA
 c. 1000 V/150 mA

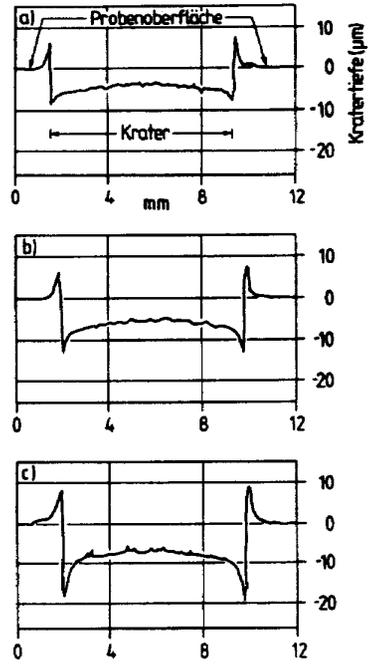


Abb. 2 Einfluß der Spannung auf die Form der Glimmlampenkrater an INCONEL-617-Proben (Abbauzeit 120 s)
 a. 800 V/90 mA
 b. 1000 V/90 mA
 c. 1250 V/90 mA

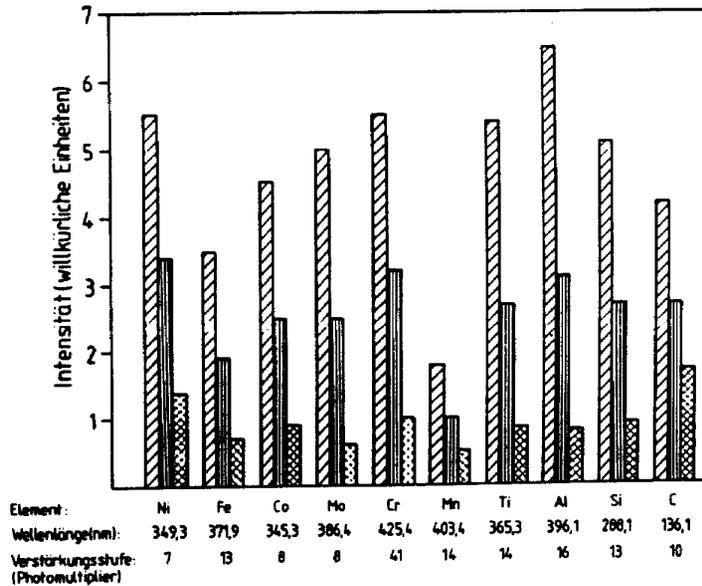


Abb. 3 Vergleich der Linienintensitäten für Elemente in INCONEL 617 bei konstanter Glimmlampenspannung (1000V) und verschiedener Stromstärke

▨ - 90 mA

■ - 60 mA

▤ - 30 mA

Aufgrunddessen sollten die Anregungsbedingungen bei der Analyse von Schichten den jeweiligen Anforderungen angepaßt werden. Eine günstige Nachweisbarkeit der Elemente und gute Zündung bei elektrisch schlechtleitenden Schichten erfordert die Anwendung hoher Glimmlampenleistung, eine bessere Tiefenauflösung erfolgt jedoch bei niedriger Glimmlampenleistung.

Tiefenprofilanalysen an korrodierten Proben liefern Aussagen über den Aufbau von Oxidschichten (6,7). Abb. 4 zeigt beispielsweise ein an einer INCONEL 617-Probe aufgenommenes Tiefenprofil. Aus der höheren Cr-Linienintensität wird während der ersten 150 Sekunden der Oberflächenbereich der Oxidschicht deutlich. In diesem Bereich ist auch die Konzentration von Ti in einem fast parallelen Verlauf zu erkennen. Am äußeren Rand der Oxidschicht (erste 25 Sekunden Sputterzeit) ist eine Konzentrationserhöhung der Mn-Intensität erkennbar. Es handelt sich bei der Oxidschicht um eine Doppelschicht, offensichtlich um ein Mn-Cr-Spinell an der äußeren Oberfläche und eine $(Cr,Ti)_2O_3$ -Schicht als deckende passive Schicht. Begleitende zerstörungsfreie Röntgendiffraktometeraufnahmen (XRD) bestätigen diese Vermutung, in dem neben den Reflexen der γ -Phase (Metallmatrix) auch die Reflexfolge eines Spinells und einer Phase des Korundtypes enthalten sind.

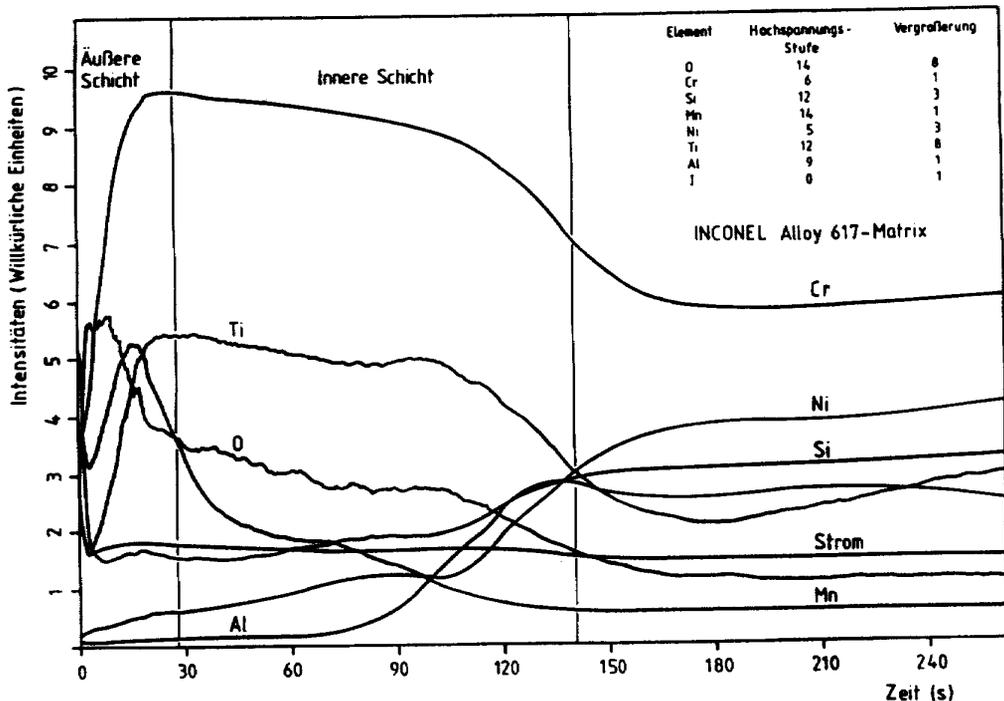


Abb. 4 Tiefenprofile für verschiedene Elemente in einer oxidierten Inconel 617-Probe

Schlußfolgerungen

Bei der Tiefenprofilanalyse an hochtemperaturstabilen Fe- und Ni-Basislegierungen müssen zwei gegenläufige Tendenzen berücksichtigt werden:

- niedrige Glimmlampenleistung gewährleistet einen gleichmäßigen Probenabbau (langsame Sputtergeschwindigkeit)
- höhere Leistung führt zu günstigen Linienintensitäten und ermöglicht Messungen an schlechtleitenden Oxidschichten.
- Bisherige Untersuchungen führen zu optimalen Anregungsbedingungen in folgenden Bereichen, abhängig von der Probenbeschaffenheit (Probenzusammensetzungen, Schichtdicke):

Stromstärke - 60 mA bis 90 mA
Spannung - 1000 V bis 1200 V

- Die Kombination der GDOS mit der XRD ermöglicht eine Identifizierung der gebildeten Oxidationsprodukte.

Literatur

1. Nickel, H.: Mikrochim. Acta (Wien) I (1987) 5
2. Boumans, P.W.J.M.: Analytical Chemistry, 44, 7 (1972) 1219
3. Bengtson, A.: Spectrochimica Acta, 40B, 4 (1985) 631
4. Ko, J.B.: Spectrochimica Acta 39B, 9-11 (1984) 1405
5. El Alfy, S.: Diss. Universität Dortmund (1978)
6. Grunenberg, D., Sommer, D., Koch, K.H.: Fresenius Z. Anal. Chemie, 319 (1984) 665
7. Berneron, R., Charbonnier, J.C.: Surface and Interface Analysis, 3, 3 (1981) 134.

Die analytische Qualitätskontrolle von
Legierungen der Edelmetallgießerei mit
Hilfe des Glimmlampen-Emissionsspektro-
meters +)

M. B R I L L

W.C. HERAEUS GMBH, Postfach 15 53

D 6450 H A N A U

+) Gekürzte Vortragsfassung des Originals
in Englisch, veröffentlicht im Tagungsband
der Konferenz des International Precious
Metals Institute (IPMI), Brüssel, Juni 1987

Zusammenfassung

Die Heraeus-Edelmetallgießerei wird mit einer spektrometrischen Ausrüstung zum Zweck der analytischen Qualitätskontrolle wirkungsvoll unterstützt. In raschem Analysenzyklus können mit der Glimmentladungslampe gleichermaßen die Edelmetalle Gold, Platin, Palladium und Silber auf ihre Reinheit, die technischen Legierungen, Dental- und Schmucklegierungen auf die Konzentrationen der Hauptkomponenten und Spuren untersucht werden. Das hierbei eingesetzte "Simultane-Sequentielle Spektrometersystem" mit einer Gitterbrennweite von 1 m weist das gleiche analytische Leistungsvermögen auf wie Spektrometer mit längeren Brennweiten. Das zusätzlich für die ICP-Lösungsspektralanalyse ausgestattete Spektrometer stellt eine leistungsstarke Ausrüstungseinheit in der Prozeßüberwachung wie in der analytischen Qualitätssicherung im Edelmetall-Produktefeld von Heraeus dar.

Schlüsselwörter

Edelmetalle, Optische Emission, Glimmentladungslampe, Simultan-Sequenz-Spektrometer.

I. Einführung

Die Heraeus-Liste der Edelmetallwerkstoffe umfaßt einschließlich der Reinetalle eine stattliche Anzahl von spezifizierten Legierungen mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen. Ungefähr 300 Legierungen werden in der Edelmetallgießerei in größeren Chargen so häufig gegossen, daß eine rasche analytische, den chargenweise geführten Gießbetrieb begleitende Qualitätskontrolle eingerichtet werden mußte. Für die Ermittlung der Reinheit der Edelmetalle Gold, Platin, Palladium und Silber, d.h. für den empfindlichen Nachweis der jeweils anwesenden Begleitelemente, kam nur die Emissionsspektrometrie als automatische Meßmethode in Betracht. Darüberhinaus sollte der spektrometrische Meßplatz jedoch auch geeignet sein zur Vollanalyse der Edelmetallegierungen einschließlich deren interessierender Spuren, eine Aufgabe, die im Blick auf die übliche spektrometrische Kontrolle der allgemeinen Gebrauchsmetalle zunächst nur die Zielvorstellung beinhaltete. Als Randbedingungen für die Einrichtung eines leistungsfähigen spektrometrischen Meßplatzes wurden zusätzlich gefordert:

- Einsatz eines kommerziell verbreiteten Spektrometertyps,
- Übersichtlichkeit der analytischen Methoden,
- hohes Maß analytischer Selbständigkeit und Universalität des Meßplatzes.

Wie das angestrebte Ziel unter Einsatz eines Glimmlampen-¹⁾ Emissionsspektrometers realisiert wurde, soll im Folgenden dargestellt werden.

II. Das Probenmaterial und die Kriterien zur Auswahl des Spektrometersystems

Das Untersuchungsmaterial läßt sich im Hinblick auf die spektrometrischen Auswertemethoden grob in drei Gruppen untergliedern, wie in Tab. 3 und 4 dargestellt.

Im Falle des Reinheitsnachweises der Edelmetalle selbst müssen die Spurenbegleitelemente mit hoher Nachweiskraft bestimmt werden können²⁾.

Unter die Rubrik der technischen Edelmetall-Legierungen fallen solche Werkstoffe, die häufig binäre, gelegentlich ternäre und quaternäre Legierungen darstellen, die aus Edelmetallen und Unedelmetallen bestehen³⁾. An Halbzeuge und Fabrikate dieser Legierungsgruppe werden hohe technologische Ansprüche gestellt, so daß neben der Bestimmung der Hauptkomponenten auch insbesondere die Ermittlung der Spurenverunreinigungen bedeutungsvoll ist.

Die Gruppe der Heraeus-Dentallegierungen⁴⁾ stellt eine Vielzahl von Legierungen dar, im wesentlichen auf der Basis von Gold oder Palladium.^{5) 6)} Über die Forderung der genauen Bestimmung der Legierungsbestandteile hinaus besteht zusätzlich die Notwendigkeit, insbesondere Spurenkontaminationen unerwünschter Elemente auszuschließen. Die vom Typ her ähnlichen Schmucklegierungen sind in dieser Gruppe angesiedelt und werden analytisch gleichartig behandelt.

III. Das Spektrometersystem

Die Bemühungen der Spektrometerhersteller, ihre Produkte stetig in Richtung universelleren Einsatzes zu entwickeln, war ein glücklicher Umstand bei der Beschaffung eines hochwertigen Spektrometersystems für die gestellte Aufgabe.⁷⁾ Neben der gleichzeitigen Forderung von Nachweisstärke, Richtigkeit und hoher Reproduzierbarkeit war vor allem die Anpassung des Spektrometers an die unterschiedlichen Matrices eine notwendige Voraussetzung für das Gerätedesign. Diese letztere Eigenschaft des Gerätes wurde durch die Wahl eines Simultanen - Sequentiellen Vakuumemissionspektrometers erzielt. Zur Erfüllung der geforderten analytischen Leistungsdaten stand ausschließlich die Glimmlampentechnik zur Diskussion.

In Bild A ist die Prinzipskizze der Spektrometeranordnung wiedergegeben. Die hier hauptsächlich interessierende Teilanordnung des Instrumentes ist das Glimmlampenspektrometer. Das mit der Probe erzeugte Licht tritt über ein Spiegelsystem sowohl in das Simultan- wie in das Sequenzspektrometer ein. Beide Spektrometerkessel sind evakuiert. (Alternativ ist dieses Spektrometer für die ICP-Plasma-Lösungsspektralanalyse ausgerüstet, wobei ebenso wie für die Glimmlampe das Simultan- wie das Sequenzspektrometer gleichzeitig genutzt werden können). Der physische Aufbau der gesamten Spektrometeranordnung ist in Bild B abgebildet.

Die wichtigsten Gerätespezifikationen sind in den Tabellen 5 und 6 wiedergegeben.

Hiermit wurde für die analytische Aufgabe also ein Spektrometertyp herangezogen, der jeweils in Paschen-Runge-Aufstellung im Mehrkanal- wie im Sequenzspektrometer eine Brennweite von 1 m besaß. Dieser Punkt im Gerätedesign war ein entscheidendes Kriterium bei der Wahl des Emissionsspektrometers, das diesbezüglich noch seine "Feuertaufe" gegenüber den konventionellen längerbrennweitigen Spektrometern zu bestehen hatte.

Die Auswahl der Elementlinien erfolgte so, daß die für die Bestimmung der Spuren vorgesehenen Linien empfindlich und möglichst frei waren von Überlagerungseffekten, insbesondere solcher von höher legierten Elementen, hauptsächlich jedoch ungestört waren von den Matrixhauptkomponenten Au, Pt, Pd und Ag⁸⁾. Die Linien zur Bestimmung der Hauptkomponenten ihrerseits wurden an Hand von geeignetem Testmaterial auf Dynamik und Präzision der Intensitäten geprüft. Es ergaben sich so nach langwierigen Untersuchungen die für die Glimmlampen-anregung geeigneten Elementlinien der Tabelle 7.

Bei der Komplexität der zu untersuchenden Werkstoffe konnte von vornherein nicht angenommen werden, mit der Linienausstattung des Mehrkanalspektrometers allein die erforderlichen Elementanalysen mit der Glimmlampe in jedem Falle störungsfrei vorzunehmen. Verdeutlicht wird dieser Umstand

durch einige Störäquivalente auf Elementlinien des Polychromators in Tabelle 10.

Während geringfügige Störungen, wie im Falle der Matrices Platin und Gold rechnerisch korrigiert werden können, wird im Falle eines hohen Störäquivalentes günstiger auf eine ungestörte Alternativlinie im Sequenzspektrometer ausgewichen. Als Beispiel diene die Umgehung der Störung von Kupfer auf Zink bei einer Gold-Kupfer-Legierung.

Diese Linienstörung kann unmittelbar durch einen Linienscan mit Hilfe des Monochromators aufgeklärt werden. Die Vorgehensweise wird mit den Bildern C, D, E und F anhand der Elementlinie Zink 213,86 nm im Gold-Spektrum verdeutlicht.

- Bild C: man beachte die hohe Empfindlichkeit der Zink-Linie 213 nm, dargestellt für 0,1 % Zink in Gold
- Bild D: durch 10 % Kupfer wird diese Zink-Linie stark gestört
- Bild E: jedoch stört Kupfer die Zink-Linie 334,4 nm nicht
- Bild F: letztere Zinklinie ist eine ausreichend empfindliche Linie für den Nachweis von Zink in Anwesenheit von Kupfer in Gold.

Im Meßablauf eines analytischen Programms mit Simultanlinien und einer zusätzlich im Sequenzspektrometer programmierten Linie werden die Linienintensitäten gleichzeitig gemessen, nachdem die Sequenzlinie nach dem Aufruf des Analysenprogramms kurzfristig angelaufen worden ist. Zusätzlich benötigte Linien im Sequenzspektrometer werden nacheinander angesteuert und die Intensitäten jeweils in der programmierten Integrationszeit gemessen. Durch ge-

schickte Anordnung der Elementlinienpositionen im Simultan- und Sequenzteil des Spektrometers wird eine hohe Flexibilität des Systems erzielt. (siehe Tabelle 12).

In Tab. 12 sind die Meßbedingungen der Glimmentladungslampe für die interessierenden Legierungstypen wiedergegeben.

Zum Vergleich des Leistungsvermögens von Elementkanälen in beiden Spektrometerteilen wird in Tab. 11 eine Gegenüberstellung anhand des Nachweises einiger Elemente in der Platinmatrix mit Hilfe derselben Elementlinien aufgezeigt.

IV. Auswertung der Intensitäten

Die gemessenen Intensitäten der Linien in Tab. 7 im Simultanteil respektive der Elementlinien im Sequenzteil des Spektrometers können entweder als Rohdaten nach beendeter Integration direkt ausgedruckt werden oder über ein analytisches Programm nach geeigneten Auswertungsmethoden in Konzentrationen umgerechnet und anschließend vom Drucker der Datenverarbeitungseinheit ausgedruckt werden. Die in Tab. 8 wiedergegebene Konfiguration der Datenverarbeitungseinheit und die analytische Betriebssoftware des Spektrometers erlaubten eine übersichtliche Strukturierung der für die Auswertung notwendigen analytischen Programme.

Es wurde bei der Programmierung der Auswertemethoden darauf geachtet, daß die Unabhängigkeit der Programmdateien untereinander gewährleistet war, so daß die erforderliche Übersichtlichkeit zur Analyse der vielfältigen Matrices erhalten

blieb.

Tab. 9 gibt die wesentlichen numerischen Komponenten zur Ermittlung von Konzentrationen aus Intensitäten wieder.

Die numerischen Auswertungskomponenten können in den analytischen Programmen kombiniert angewendet werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden jedoch folgende Richtlinien beachtet:

- Spurenkonzentrationen wurden nach Modell (1) bestimmt.
- Höhere Konzentrationen technischer Legierungen, z.B. die Elemente Rhodium, Iridium, Gold in den entsprechenden Platinlegierungen wurden nach Modell (4) bestimmt, mit Platin als internem Standardelement⁹⁾.
- Interferenzen auf Spurenelementlinien - verursacht z.B. durch die Hauptkomponenten Rhodium, Iridium, Gold in der Platinmatrix - wurden entsprechend Gleichung (15) korrigiert.
- Dental- und Schmucklegierungstypen mit mehreren relativ hohen Elementkonzentrationen, jedoch meist mit einer Hauptkomponente, wurden auf Legierungselemente nach der Typkalibrierung (18) analysiert unter Verwendung von Kalibrierkurven der Form (4). Spurenverunreinigungen wurden nach der Typkalibrierungsform (17) erfaßt unter Verwendung von Kalibrierkurven des Modells (1).

V. Meßergebnisse und Bewertung der Methode

Der große Umfang der mit dem Spektrometer analytisch zugänglichen Werkstoffe erfordert im Hinblick der Bewertung der Methoden eine Begrenzung auf die wesentlichen Stofftypen. Die mit dem 1 m-Vakuummmissionsspektrometer mit

Glimmlampenanzug erzielten Resultate werden nachfolgend dargestellt.

1.) Bestimmung der Spuren in den Reinmatrices Gold, Platin, Palladium und Silber

Tab. 13 gibt die Methoden wieder, anhand derer ein Leistungsvergleich zur Bestimmung der Spuren in den Reinmatrices vorgenommen wurde. Insbesondere verdient an dieser Stelle höchstes Interesse, ob ein Leistungsunterschied zwischen dem 1 m- und dem 2 m-Spektrometer^{10) 11) 12) 13) 14)} zutage tritt. Der Vollständigkeit halber wurden hierbei zusätzlich die Ergebnisse erfaßt, die anderweitig durch die CSN/ICP-Messungen (CSN = Conductive Solids Nebulizer) an den metallischen Proben erhalten wurden¹⁵⁾. (Ergebnisse, die mit der ICP-Lösungsspektrometrie und der Röntgenfluoreszenz erzielt wurden, können aus dem IPMI-Tagungsband 1987 entnommen werden).

In den vier nachfolgenden Tabellen 14, 15, 16 und 17 sind für die Reinmatrices Gold, Platin, Palladium und Silber die "untergrundäquivalente Konzentration = BEC" der interessierenden Spurenelemente und deren Nachweisgrenzen erfaßt. Deutlich kommt hierbei zum Ausdruck, daß das 1 m-Vakuumemissionsspektrometer dem Leistungsvergleich mit dem 2 m-Luftspektrometer standhält.

Die Richtigkeit der mit Hilfe der Glimmlampe erzielten Meßergebnisse der wichtigsten Spurenverunreinigungen der Reinmetalle ist durch Vergleichsmessungen auf dem Wege der ICP-Lösungsspektrometrie weitgehend bestätigt worden; dies zeigen die Tabellen 18, 19, 20 und 21.

2.) Die Bestimmung der Hauptkomponenten- und der Spurenkonzentrationen in technischen Edelmetall-Legierungen

Die Idealvorstellung von Analysen dieser Stoffklasse ist die richtige reproduzierbare Bestimmung hoher Edelmetallkonzentrationen unter gleichzeitiger Erfassung von Spurenkonzentrationen.

Für einige wichtige Platinbasislegierungen, Platin-Rhodium 20, Platin-Iridium 10, Platin-Wolfram 5, Platin-Gold 5, sind in den Tabellen 23 und 22 die erzielten Ergebnisse dargestellt und mit Ergebnissen der Röntgenfluoreszenz verglichen worden.

Für die Leistungsfähigkeit der Methode bei der Untersuchung von Palladiumlegierungen spricht Tab. 24, in dem zum Vergleich durch Röntgenfluoreszenz gewonnene Werte aufgeführt wurden.

3.) Die Bestimmung der Hauptkomponenten und der Spurenkonzentrationen in Dental- und Schmucklegierungen

Ergebnisse der mehrkomponentigen Dental- und Schmucklegierungen sind in Tab. 25 und 26 aufgezeichnet. Es handelt sich im wesentlichen um Legierungen auf Gold- und Palladiumbasis. Die Hauptkomponenten sind nach dem Auswerteschema der Typkalibrierung bestimmt, wobei jeweils Kalibrierkurven mit interner Standardisierung mit Gold bzw. Palladium zugrundeliegen. Zur zusätzlichen Absicherung insbesondere der mit Typkalibrierung erfaßten hohen Konzentrationen wird jeweils

die Typkalibrierungsprobe unmittelbar vor der aktuellen Meßprobe analysiert und auf ihre Nominalkonzentrationen hin kontrolliert.

Aufgrund der betrieblichen Anforderungen wurden die Spurenkonzentrationen auf die dargestellten Werte im Analysenprotokoll limitiert und nur bei Überschreitung der eingegebenen Grenzwerte ausgedruckt.

Im Hinblick auf die chargierten Konzentrationen sind die Ergebnisse für eine analytische Qualitätskontrolle überraschend genau.

VI. Schlußfolgerung

Die spektrometrische Konzentrationsbestimmung von Edelmetallegierungen mit Hilfe der Glimmlampe zeichnet sich durch eine hohe Universalität für die betrieblich-analytische Qualitätsprüfung aus. Die Anwendungsbreite hinsichtlich der Vielfalt der untersuchten Werkstoffe auf der Basis von Gold, Platin, Palladium und Silber ist gekennzeichnet durch hohes Nachweisvermögen der Spurenverunreinigungen und präzise und genaue Bestimmung der hohen Elementkonzentrationen. Insofern ist die Glimmlampentechnik zur Zeit durch keine andere direktmessende Spektrometrie zu ersetzen. Das spezielle Design der simultan-sequentiellen Spektrometeranordnung in Verbindung mit der meßstabilen Optik mit einer Fokallänge von 1 m hat sich im Dauereinsatz zur Messung von Proben bei einem Meßzyklus von wenigen Minuten und gleichzeitiger Messung von bis zu 40 Elementen bewährt. Kontaminationen oder

Memoryeffekte fallen bei der Glimmlampe auch bei ständig wechselnden Matrices nicht ins Gewicht.

Die im Routinebetrieb erzielten Ergebnisse veranschaulichen, daß bei dem hohen Nutzungsgrad des Glimmlampen-Vakuumemissionsspektrometers ein strategisch bedeutsames Analyseninstrument vorliegt, das im Rahmen der Edelmetall-Analytik von Heraeus eine Basis-Ausrüstung darstellt.

VII. Referenzen

- 1) Grimm, W.: Spectrochim. Acta, 23 B, 443 (1968)
- 2) ASTM, Part.: 02. 04, Au: B 562-73, Pt.: B 561-73, Pd.: B 589-82,
Ag.: B 413-69, Philadelphia (1968)
- 3) W.C. Heraeus GmbH, Precious Metals und Alloys, Material-
Characteristics, Hanau (1978)
- 4) Heraeus Edelmetalle GmbH, Edelmetall-Bijouterie-Legierungen,
Hanau (1986)
- 5) Heraeus Edelmetalle GmbH, Edelmetall-Dentallegierungen,
Technische Daten, Hanau (1986)
- 6) Forschungsinstitut für die Zahnärztliche Vereinigung, Übersicht
über die Dentaledelmetall-Legierungen und Dental-Nichtedelmetall-
Legierungen in der Bundesrepublik Deutschland, Köln (1986)
- 7) Applied Research Laboratories SA, Manual 3580/1186, Ecublens (1984)
- 8) Slickers, K., Persönliche Mitteilung, Ecublens (1983)
- 9) ASTM, Methods for Emission spectrochemical Analysis, P. 129-130
Philadelphia (1971)
- 10) Lüscho, H.M., RSV-Colloquium, Herrsching (1981)
- 11) Lüscho, H.M., 13. Spektrometertagung, Düsseldorf (1981)
- 12) Lüscho, H.M., 10. International Precious Metals Conference, Nevada (1986)
- 13) Butler, L.R.P. et. al., Anal. Chim. Acta 104; 11 (1979)
- 14) Jaeger, H., Anal. Chim. Acta 58; 57 (1972)
- 15) Disam, J., Persönliche Mitteilung, Mainz (1986)

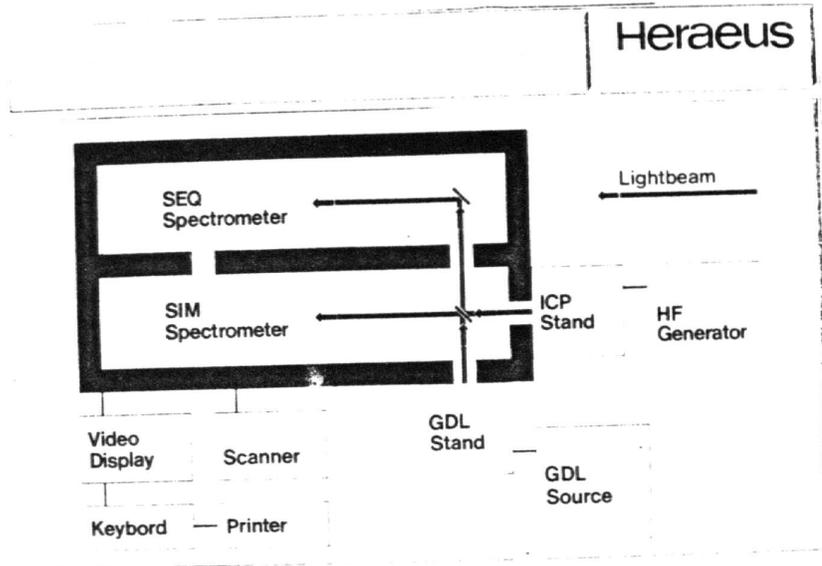


Bild A

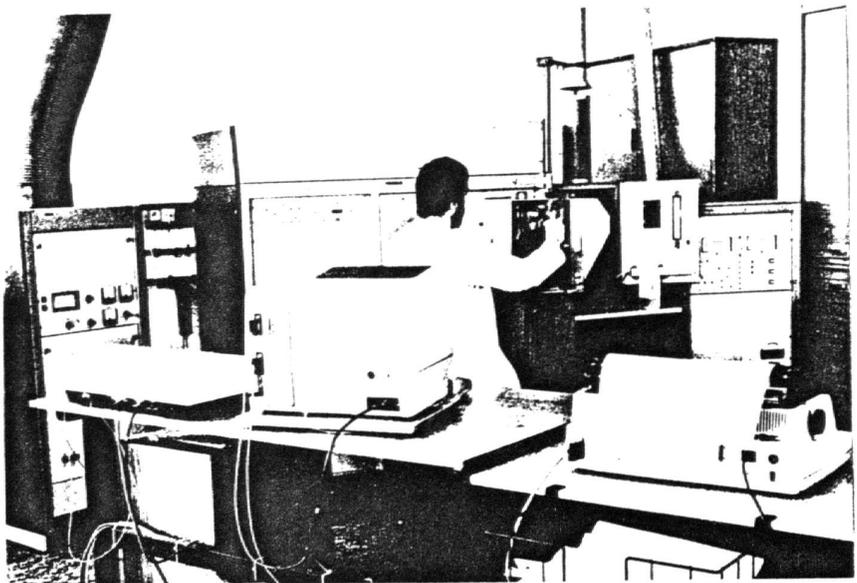


Bild B

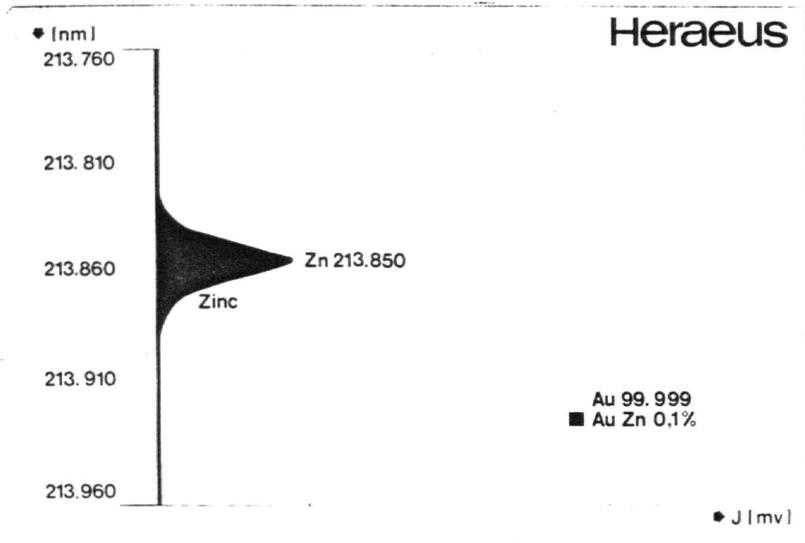


Bild C

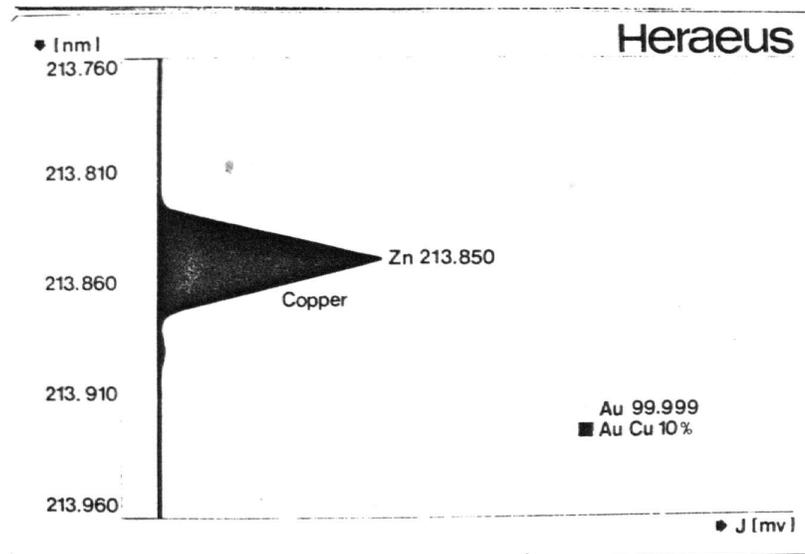


Bild D

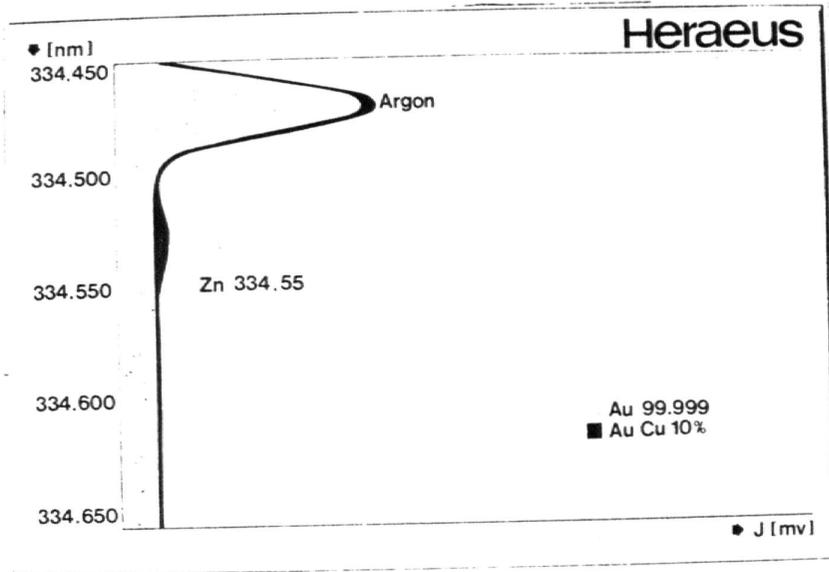


Bild E

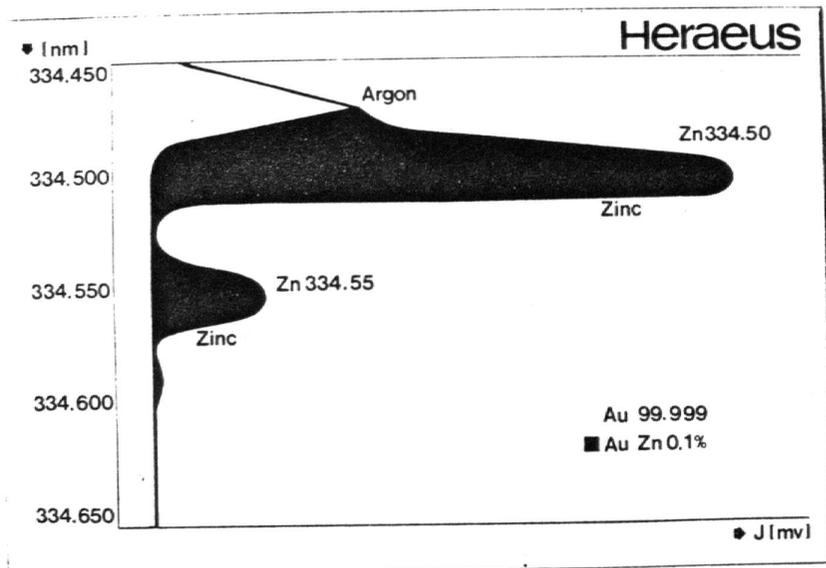


Bild F

Tabelle 3

The analytical material				Heraeus
				UC87/003
Pure Precious Metals				
Gold	: 99.5	99.95	99.99	99.995
Platinum	: 99.80	99.95	99.99	
Palladium	: 99.80	99.95	99.99	
Silver	: 99.90	99.95	99.99	
Technical Precious Metal-Alloys				
Au Ag10	Au Ag24 Cu6	Pd Ag30	Pd Cu15	
Au Pt10	Au Ni5	Pd Ag40		
Au Pt30		Pd Ag50		
		Pd Ag60		
		Pd Ag70		
Pt Au5	Pt Cu4	Ag Pd8		
Pt Ir10	Pt Co23	Ag Cu10		
Pt Ir20	Pt Ni8.5	Ag Cu3		
Pt Ir30	Pt W5			
Pt Rh10	Pt W10			
Pt Rh20				
Pt Rh30				

Tabelle 4

The analytical material				Heraeus
				UC87/004
Jewellery-Alloys				
Gold 23 Karat	: Au	96.0 %	+	Ag, Cu, Zn
Gold 22 Karat	: Au	91.7 %	+	Ag, Cu, Zn
20 Karat	: Au	83.3 %	+	Ag, Cu, Zn
18 Karat	: Au	75.0 %	+	Ag, Cu, Zn, Ni
14 Karat	: Au	58.5 %	+	Ag, Cu, Zn, Ni
8 Karat	: Au	33.3 %	+	Ag, Cu, Zn, Ni
Dental-Alloys				
	Gold		Palladium	Silver
Au	39 - 88		0 - 10	0 - 20
Pt	0 - 24		0 - 10	
Pd	0 - 45		35 - 78	20 - 27
Ag	0 - 30		0 - 36	36 - 68
Cu	0 - 13		0 - 14	
Ga	0 - 2		0 - 8	
In	0 - 9		0 - 7	0 - 20
Sn	0 - 5		0 - 3	
Zn	0 - 1		0 - 1	0 - 4
- Base %				
possibly: Ir, Rh, Ru, Co, Fe				

Tabelle 5

The technical specifications of the Glow Discharge Lamp Spectrometer		Heraeus UC87/005
Spectrometers : SIMultaneous and SEQuential Spectrometer in Paschen-Runge geometry		
focal length : 1 m		
SIM		
Grating	:	2160 grooves/mm
Reciprocal linear Dispersion (Order: 1 ^o)	:	0.465 nm/mm
Blaze	:	200 nm
Useful Wavelength range	:	160 - 407 nm
Primary Slit	:	20 μm
Secondary Slits	:	37 μm
Practical resolution (Order: 1 ^o)	:	0.017 nm
Number of Element-Channels	:	49

Tabelle 6

The technical specifications of the Glow Discharge Lamp Spectrometer		Heraeus UC87/006			
SEQ					
Grating	:	1080 grooves/mm			
Primary Slit	:	20 μm			
Secondary Slit	:	20 and 50 μm			
		1 ^o Order	2 ^o Order	3 ^o Order	4 ^o Order
Reciprocal linear Dispersion (nm/mm)	:	0.926	0.463	0.309	0.231
Practical resolution (nm)	:	0.046	0.023	0.016	0.012
- 50 μm Secondary Slits					
- 20 μm Secondary Slits	:	0.018	0.009	0.006	0.005
Step size increment (nm)	:	0.0012	0.0006	0.0004	0.0003
Time for line-positioning within (sec)	:	1.5			
6 optical bandpass filters for order sorting					

Tabelle 7

GDL-Lines for the spectrometry of precious metals			Heraeus UC87/007		
(ppm)	(%)	(nm)	(ppm)	(%)	(nm)
Au		267.59	Fe		371.99
	Au	264.15	Ga	Ga	294.36
Pt		265.95	In	In	303.93
	Pt	279.42	Mg		383.83
Pd		340.45	Mn		403.45
	Pd	285.77	Mo		379.82
Ag		338.28	Ni		352.45
	Ag	381.08	P		178.29
Ir		322.08	Pb		405.78
Os		290.90	S		182.04
Rh		343.49	Sb		231.14
	Rh	365.79	Si		288.16
Ru		349.89	Sn	Sn	317.51
Al		394.40	Te		225.90
As		193.76	W		400.88
Bi		306.77	Zn	Zn	213.86
Cd		361.05	Zn		334.55
Co		387.31			
Cr		357.87			
Cu		327.40			
	Cu	219.96			

Tabelle 10

Enhancement by 1 m-% of interfering elements on some spectral lines (SIM)									Heraeus UC87/010
Matrix: Platinum									
interfering element each 1%	Au	Ir	Ru	Cd	Co	Pb	Sb	Zr	(nm)
	267.5	322.1	349.9	361.0	387.3	405.7	231.1	354.7	
Rh		29		2.7		1.1	3.5	2.5	
Ir				1.2	23	1.1			
W	20	27	2.1						
Matrix: Gold									
	Cu	Pb	Sb	Sn	Te	Zn	Zn (SEQ)		(nm)
	327.5	405.7	231.1	317.5	225.9	213.86	334.55		
Pt			15	11	0.4				
Ag	2.2	0.7	1						
Cu					2.2	160	0.1		

Tabelle 8

Spectrometer Automation and Data Processing System	Heraeus UC87/008
Analytical Computer System (ACS) Instrument Controller System (ICS) Winchester Disk System Floppydisk-Drive Graphic Video Terminal, Keyboard Graphic-Dot-Matrix-Printer Scanner-Printer for Wavelengthscans	

Tabelle 9

Numerical Evaluation Components		Heraeus UC87/009
Calibration Curves:	$c = A_0 + A_1 \cdot i \quad (1)$	
	$\frac{c}{c_{IS}} = A_0 + A_1 \cdot \frac{i}{i_{IS}} \quad (4)$	
Normalization:	$c_{IS} = 100 - \sum c_n \quad (10)$	
Concentration - correction:	$c_{corr} = c + \sum K_n \cdot c_n \quad (15)$	
Type standardisation:	$c_{corr, add} = c_{measured} + \Delta c_{type} \quad (17)$	
	$\Delta c_{type} = c_{nominal, type} - c_{measured, type} \quad (16)$	
	$c_{corr, prop} = c_{measured} \cdot \frac{c_{nominal, type}}{c_{measured, type}} \quad (18)$	

Tabelle 12

The measurement conditions of the Glow Discharge Lamp		Heraeus UC87/012	
Preburn Time	:	20	(sec)
Integration Time For Precious Metals and technical Precious Alloys	:	SIM Channels and 1. SEQ Channel 10 2., 3., SEQ Channel 5	(sec) (sec) (sec)
For Dental- a. Jewellery- Alloys	:	SIM Channels and 1. SEQ Channel 6 2., 3., SEQ Channel 5	(sec) (sec) (sec)
Voltage (constant)	:	1200	(V)
Argon Quality	:	min. 99.997	(vpm)
Pressure	:	5	(mbar)
Hole of Anode resp. Spot- Diameter on Sample	:	8	(mm)

Tabelle 11

Performance of SIM and SEQ - Spectrom. conc. the detection of traces in Platinum		Heraeus UC87/011			
	Line (nm)	SIM		SEQ	
		BEC (ppm)	DL	BEC (ppm)	DL
Pd	340.45	20	0.5	25	0.6
Ir	322.08	142	3	118	3
Rh	343.49	25	1	12	0.4

Tabelle 13

Detectability of traces in pure Matrices	Heraeus
UC87/013	
Performance of the 1 m Glow Discharge Lamp Spectrometer in comparison with the 2 m Spectrometer and other spectrometric methods concerning the detectability of traces in the pure matrices of Au, Pt, Pd and Ag.	
GDL-Spectrometer 1 m Vacuum-Version GDL-Spectrometer 2 m Air-Version CSN/ICP ICP X-Ray-Fluorescence	

Tabelle 16

Detectability of traces
in pure matrices with GDL

Heraeus
UC87/016

Palladium		1m BEC	DL	2m BEC	DL	CSN/ICP BEC	1m BEC	DL	2m BEC	DL	CSN/ICP BEC
Au	267,59	30	0,8			72	Mg	383,83	19	1	
Pt	265,95	189	3				Mn	403,45	16	0,3	
Ag	338,28	28	5			5	Mn	257,61			6
Ir	322,08	320	7				Ni	352,45	7	0,3	
Ir	224,27					136	Ni	231,60			566
Rh	343,49	133	3			355	Pb	405,78	35	0,6	
Ru	349,89	28	0,4				Pb	220,35			870
Al	394,40	8	0,8				Sb	231,14	152	2	
Al	396,15					48	Sb	217,58			40
As	193,76	491	3				Si	288,16	32	2	
Be	313,11	26	0,2				Si	251,61			79
Bi	306,77	17	0,3				Sn	317,51	114	3	
Cd	361,05	663	10				Sn	189,98			104
Cr	357,87	5	0,3				Te	225,90	183	1,5	
Cr	205,56					79	W	400,88	11	0,1	
Cu	327,40	17	0,3				Zn	213,86	29	0,6	8
Cu	324,75					37					
Fe	371,99	37	1,5								
Fe	259,94					49					

Tabelle 17

Detectability of traces
in pure matrices with GDL

Heraeus
UC87/017

Silver		1m BEC	DL	2m BEC	DL	CSN/ICP BEC	1m BEC	DL	2m BEC	DL	CSN/ICP BEC
Au	267,59	12	0,7	7	1		Mg	383,83	10	0,5	
Pt	265,95	22	0,7	28	1		Mn	403,45	16	0,6	
Pd	340,45	6	0,7	85	3		Mn	257,61			8
Al	394,40	5	0,3				Ni	352,45	6	0,2	
Al	396,15					66	Ni	231,60			63
As	193,76	158	2				Ni	349,3			21 1
As	197,26					120	Pb	405,78	105	3	
Be	313,11	16	0,4				Pb	283,31			42 1
Bi	306,77	15	2	21	2		Pb	220,35			127
Cd	361,05	53	1				Sb	231,14	150	3	
Cd	228,8			12	1		Sb	217,58			74
Cd	226,50					43	Si	288,16	14	1	
Cr	357,87	1	0,1				Si	251,61			61
Cr	205,56					19	Sn	317,51	41	1	
Cu	327,40	7	0,7	9	1		Sn	189,98			90
Cu	324,75					35	Te	225,90	29	1	
Fe	371,99	16	0,6	13	1		Te	238,6			250 8
Fe	259,94					54	Zn	213,86	30	1	13
							Zn	334,55	378	10	

Tabelle 18

Impurity-Concentrations in the pure metal Gold (ppm)				Heraeus UC87/018			
Sample	GDL	v	ICP	Sample	GDL	v	ICP
2027	Pt 95	4	90	2018	Pt 2		
	Pd 230	2	235		Pd 1		
	Ag 360	2	350		Ag 10	3	11
	Al 2				Al 1		
	Bi 5				Bi 5		
	Cd 5				Cd 5		
	Cr 1				Cr 1		
	Cu 215	3	240		Cu 2		
	Fe 1				Fe 1		
	Mg 3				Mg 2		
	Mn 1				Mn 1		
	Ni 1				Ni 1		
	Pb 2				Pb 2		
	Sb 5				Sb 5		
	Si 5				Si 5		
	Sn 5				Sn 5		
	Te 4				Te 4		
	Zn 1				Zn 1		

$$v = \frac{s}{c} \cdot 100$$

Tabelle 19

Impurity-Concentrations in the pure metal Platinum (ppm)				Heraeus UC87/019			
Sample	GDL	v	ICP	Sample	GDL	v	ICP
1098	Au 550	2	570	G599/87	Au 10	2	15
	Pd 980	1	960		Pd 3		
	Ag 480	2	503		Ag 5		
	Ir 968	1	975		Ir 10		
	Rh 893	1	945		Rh 5		
	Ru 20	2	30		Ru 3		
	Al 5				Al 5		
	Bi 10				Bi 10		
	Cd 1				Cd 1		
	Cr 1				Cr 1		
	Cu 765	1	746		Cu 15	8	12
	Fe 940	2	945		Fe 1		
	Mg 5				Mg 5		
	Mn 5				Mn 5		
	Mo 1				Mo 1		
	Ni 838	2	845		Ni 2		
	Pb 5				Pb 5		
	Sb 10				Sb 10		
	Si 10				Si 10		
	Sn 10				Sn 10		
	Ti 5				Ti 5		
	W 5				W 5		
	Zn 5				Zn 5		

Tabelle 20

Impurity-Concentrations in the pure metal Palladium (ppm)				Heraeus UC87/020			
Sample	GDL	v	ICP	Sample	GDL	v	ICP
6009	Au 910	2	895	G581/87	Au 4		
	Pt 890	1	885		Pt 10	6	32
	Ag 950	3	968		Ag 25		
	Ir 575	3	603		Ir 10		
	Rh 320	2	327		Rh 10		
	Ru 67	5	78		Ru 2		
	Al 5				Al 5		
	Bi 2				Bi 2		
	Cd 10				Cd 10		
	Cr 2				Cr 2		
	Cu 520	2	496		Cu 65	2	58
	Fe 240	2	255		Fe 5		
	Mg 5				Mg 5		
	Mn 2				Mn 2		
	Ni 2				Ni 2		
	Pb 3				Pb 3		
	Sb 10				Sb 10		
	Si 20				Si 20		
	Sn 10				Sn 10		
	Te 5				Te 5		
	Zn 5				Zn 5		

Tabelle 21

Impurity-Concentrations in the pure metal Silver (ppm)				Heraeus UC87/021			
Sample	GDL	v	ICP	Sample	GDL	v	ICP
G815/87	Au 4			G372/87	Au 4		
	Pt 20	5	33		Pt 4	5	22
	Pd 820	3	892		Pd 13		
	Al 2				Al 2		
	Bi 40	6	53		Bi 5		
	Cd 5				Cd 5		
	Cr 1				Cr 1		
	Cu 140	4	130		Cu 20	5	22
	Fe 3				Fe 3		
	Mg 3				Mg 3		
	Mn 3				Mn 3		
	Ni 1				Ni 1		
	Pb 125	5	92		Pb 10		
	Sb 10				Sb 10		
	Si 15				Si 15		
	Sn 5				Sn 5		
	Te 5				Te 5		
	Zn 5				Zn 5		

Tabelle 23

Platinum-base-Alloys measured with GDL-method				Heraeus UC87/023			
Sample	GDL	v	RFA	Sample	GDL	v	RFA
G824/87	Pt residue			1086	Pt residue		
	Rh 20.23%	0.6	20.34%		Ir 10.01%	0.6	9.92%
	Au 40	3			Au 910	2	950
	Pd 230	2	250		Pd 965	1	935
	Ag 10	3			Ag 980	2	962
	Ir 90	10	60		Rh 690	1	710
	Ru 8	3			Ru 855	2	850
	Cu 70	8	40		Cu 10	9	
	Cr < 1				Cr < 1		
	Fe 105	2			Fe 10	3	
	Ni 10	2	100		Ni < 1		
	W < 5				W < 5		

(ppm)

Tabelle 22

Platinum-base-Alloys measured with GDL-method				Heraeus UC87/022			
Sample	GDL	v	RFA	Sample	GDL	v	RFA
G780/87	Pt residue			G843/87	Pt residue		
	Au 4.99%	0,7	5.06%		W 4.90%	0.9	4.83%
	Pd 120	2	140		Au < 5		50
	Ag 30	2			Pd 60	2	
	Rh 60	2			Ag 25	2	
	Ir 55	1			Ir 630	1	670
	Ru < 10				Rh 35	2	
	Cu 35	8			Ru < 10		
	Cr < 1				Cu 15	9	20
	Fe 50	1	70		Cr < 1		
	Ni 45	2	65		Fe 25	2	40
					Ni 30	2	60

(ppm)

Tabelle 24

GDL Results of some Palladium-Alloys in comparison with X-Ray-Fluorescence				Heraeus UC87/024			
Sample	GDL	v	RFA	Sample	GDL	v	RFA
G464/87	Pd residue			6014	Pd residue		
	Ag 50.10%	0.3	50.21%		Cu 15.00%	0.33	14.96%
	Pt 15	7			Ag 25	6	
	Ir 20	6			Pt < 10		
	Rh < 10				Ir < 10		
	Ru < 2		55		Rh < 10		
	Cu 40	3			Ru < 2		
	Cr < 2		33		Cr < 2		
	Fe 25	2			Fe 15	2	
	Ni < 2				Ni < 2		

(ppm)

Tabelle 25

GDL-Results with the "Typstandardisation" by measuring Dental-Alloys (%)						Heraeus UC87/025
Herabond						
Sample	typ	std.	v	sample	v	chem. an.
10081	Au	51.43	0.12	51.55	0.16	51.80
	Pd	26.80	0.24	26.62	0.22	26.55
	Ag	17.83	0.36	17.92	0.32	17.60
	Cu	x	x	x	x	
	In	x	x	x	x	
	Sn	2.71	0.21	2.73	0.24	
Maingold 3G						
10080	Au	71.01	0.16	71.33	0.21	70.96
	Pt	1.99	0.43	2.06	0.41	1.90
	Pd	1.90	0.66	1.83	0.71	1.90
	Ag	12.26	0.37	12.39	0.32	12.50
	Cu	12.23	0.29	11.86	0.27	
	Zn	x	x	x	x	

Al, Bi, Co, Fe, Ni, Pb, Sb, Si, Te each · 0.001%

Tabelle 26

GDL-Results with the "Typstandardisation" by measuring Dental-Alloys (%)						Heraeus
						UC87/026
Heradent E						
Sample	typ	std.	v	sample	v	chem. an.
10079	Au	74.49	0.19	74.46	0.10	74.69
	Pt	8.52	0.35	8.71	0.33	8.44
	Pd	11.15	0.77	11.03	0.64	11.05
	Ag	2.22	0.27	2.09	0.11	2.15
	In	x	x	x	x	
	Sn	2.01	0.46	2.13	1.38	
Alphadent E						
10078	Au	1.62	0.76	1.54	0.39	1.62
	Pd	77.87	0.16	78.36	0.11	77.95
	Cu	11.05	0.27	11.05	0.17	
	Ga	7.56	1.28	7.22	0.86	
	In	x	x	x	x	
	Sn	x	x	x	x	

Al, Bi, Co, Fe, Ni, Pb, Sb, Si, Te, Zn each · 0.001%

Tabelle 27

GDL-Results with the "Typstandardisation" (%)						Heraeus	
						UC87/027	
Sample	typ	std.	v	Sample	v	RFA	ch
10058	Au	96.01	0.02	95.88	0.05	96.15	96.0
23 carat	Ag						
	Cu						
10056	Au	91.69	0.05	91.74	0.06	91.89	91.7
22 carat	Ag						
	Cu						
10057	Au	83.32	0.12	83.38	0.14	83.35	83.3
20 carat	Ag						
	Cu						
	Zn						

Al, Bi, Fe, Ni, Pb, Sb, Si, Te each · 0.001