

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

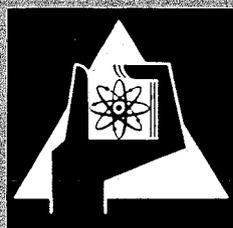
November 1971

KFK 1496

Institut für Radiochemie

**Die Hohlkathode als Anregungsquelle
bei der Emissionsspektroskopischen Bestimmung
von Spurenverunreinigungen in Kernbrennstoffen**

O. Aya-Ramirez



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE**

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

November 1971

K F K - 1496

DIE HOHLKATHODE ALS ANREGUNGSQUELLE BEI DER
EMISSIONSSPEKTROSKOPISCHEN BESTIMMUNG
VON SPURENVERUNREINIGUNGEN IN KERNBRENNSTOFFEN

von

Orlando Aya-Ramirez

Von der Fakultät fuer
Chemie der Universitaet
(T.H.) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einführung	1
II. Allgemeine Behandlung der Anregungsmechanismen	2
1. Einführung des Probematerials in das Entladungsplasma	2
2. Die Gasentladung	4
a.) Townsend-Entladung	4
b.) Glimmentladung	6
c.) Langmuirsches Gasentladungsplasma	9
d.) Isothermes Plasma	10
3. Strahlung einer Gasentladung	11
a.) Die diskrete Strahlung	12
b.) Intensität der Linien	13
c.) Linienprofil	14
d.) Einfluß der Entladungsparameter auf die Strahlung der Gasentladung	16
4. Die Hohlkathode	17
a.) Vergleich der Hohlkathode mit anderen Anregungsquellen	19
b.) Beschreibung unserer Hohlkathode	20
5. Ermittlung der Arbeitsbedingungen	23
a.) Stromspannungscharakteristik	23
b.) Die Abhängigkeit zwischen Spannung und Gasdruck	23
c.) Abhängigkeit der Linienintensität von der Belichtungszeit	26
d.) Abhängigkeit der Linienintensität vom Gasdruck	28
e.) Linienintensität in Abhängigkeit von der Stromstärke	29
6. Abtragung des Kathodenmaterials	32
7. Vorbereitung der Proben	34

	Seite
III. Analytische Untersuchungen mit der Hohlkathode	43
1. Ansätze zur analytischen Anwendung der Emissionsspektroskopie	43
a.) Das analytische Signal	44
b.) Zerlegung des Spektrums durch den Spektrographen	46
c.) Beschreibung unseres Spektrographen	48
d.) Nachweissignal in Abhängigkeit der Spektrographeneigenschaften	50
2. Photographische Registrierung und Auswertung	53
3. Herstellung der Eichproben	57
4. Reproduzierbarkeit	59
5. Die Eichkurven	62
6. Die Nachweisgrenze	72
a.) Blindwertfreie Nachweisgrenze	73
b.) Nachweisgrenze bei hohem Auflösungsvermögen ..	75
IV. Zusammenfassung	80
V. Literatur	82

SUMMARY

The use of a hollow cathode as the source of excitation in trace determination by emission spectroscopy in ceramic nuclear fuels was investigated and the properties of hollow cathode discharge were discussed in detail.

The necessary conductivity of UO_2 has been achieved with a UO_2 /copper mixture in a 70:30 ratio. A special technique of preparation produced a gastight sample which acts as the bottom of the hollow cathode. Only some 10 mg of UO_2 is required for preparation of the sample. Since the discharge is distributed over the entire surface of the sample and, moreover, the material removed remains in the discharge space for a relatively long period of time, maximum efficiency is achieved. Because of the small quantity (0,5 g/3 min) consumed per exposure, the same sample can be studied repeatedly. Also the mechanical stability, which is important in this respect, is quite sufficient. The constancy of the hollow cathode discharge allows longer exposure times (discharge times up to 20 min have been achieved).

The reproducibility of this method is far better than it is with the methods which so far have been used in trace determination in nuclear fuels.

The lines of detection are very sharp ($HW = 15 \text{ m}\text{\AA}$), i.e., about twice as sharp as those achieved in a light arc or spark ($HW > 30 \text{ m}\text{\AA}$). This sharp focus is retained at high concentrations; thus one straight calibration line will cover the range of concentration of 3 powers of ten. The results indicates that there is no influence of third partners. Under present working conditions, bands are encountered in the range between 2600 and 3600 \AA , which impairs the sensitivity of detection of the elements whose lines of detection are in that range of wavelengths. The limits of detection attained with this method are in the range of specifications for nuclear fuels but remain higher than the values that have been reached with the enrichment methods. However, a comparison of the expenditure involved in these methods with the simplicity of the method outlined above will show a very favorable alternative. Particularly good results have been achieved in the determination of Cd and Be.

The methods seems to be particularly advantageous when applied to carbide nuclear fuels, because these materials have good conductivities. The pellets can be used as samples rightaway. This removes all the problems connected with structure; hence, the limits of detection for carbide fuels are probably much higher.

I. EINFÜHRUNG

Die Entwicklung der Kerntechnologie und die hohen Qualitäts- und Reinheitsforderungen verlangen möglichst zuverlässige, schnelle und automatisationsfähige Analysemethoden für die in der Kerntechnik verwendeten Materialien. Unter diesen sind die Kernbrennstoffe besonders wichtig. Die grundlegende Gleichung für den Multiplikationsfaktor K_{∞} der Neutronen in einem Reaktor ist:

$$K_{\infty} = \eta \cdot \epsilon \cdot f \cdot p$$

Hier sind:

η = Neutronenausbeute des Kernbrennstoffes

ϵ = die Neutronenvermehrung durch schnelle Spaltung

f = die thermische Nutzung

p = Resonanzentkommwahrscheinlichkeit

Von diesen Parametern hängt f besonders von der chemischen Zusammensetzung des Kernbrennstoffes ab. Er muß daher bestimmte Reinheitsforderungen erfüllen. Die maximal zulässige Konzentration eines Elementes im Kernbrennstoff wird von seinem Einfangsquerschnitt für Neutronen bestimmt. Die Bestimmung von Spurenelementen spielt also eine grundlegende Rolle in der Reaktortechnologie. Die keramischen Verbindungen von Uran, Plutonium und Thorium haben sich als Kernbrennstoffe durchgesetzt. Bei der Weiterverarbeitung zu Brennelementen müssen Kontrolluntersuchungen ausgeführt werden, die den geforderten Reinheitsgrad bestätigen. Als rationelle und empfindliche Methode wird für die Spurenanalyse die Emissionsspektroskopie eingesetzt.

Ein Problem der emissionsspektroskopischen Spurenbestimmung in Kernbrennstoffen liegt in der Kontinuumstrahlung. Die gebräuchlichen emissionsspektroskopischen Analysemethoden in der Kerntechnik benutzen deshalb spezielle Präparationstechniken, da die geforderte Nachweisempfindlichkeit nur durch eine Trennung von Spurenelement und Matrix erreicht werden kann.

Die Möglichkeit der Hohlkathodenanregung, bei der eine Kontinuumstrahlung nicht zu erwarten war, schien in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse.

II. ALLGEMEINE BEHANDLUNG DER ANREGUNGSMECHANISMEN

Die Emissionsspektroskopie untersucht die diskrete Strahlungsemission angeregter Atome und Moleküle, um Aussagen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Probematerials machen zu können.

So erstaunt es nicht, daß ein wichtiger Anwendungsbereich der Emissionsspektroskopie die chemische Analyse ist. Um zur Emission von elektromagnetischer Strahlung zu kommen, muß das Material in ein Plasma eingeführt und anschließend angeregt werden (1). Die Art und Weise wie diese zwei Prozesse vor sich gehen, hängt vom Analysenmaterial, den Eigenschaften der Anregungsquelle und außerdem von den Arbeitsbedingungen ab. Ganz allgemein gilt folgende Beziehung:

$$I^\eta = K \cdot C$$

Hier bedeutet:

I = Intensität der Strahlung

C = Konzentration des Elementes im Plasma

K = Proportionalitätsfaktor (durch Einführungsmechanismus und Art der Lichtquelle bestimmt)

η = Exponent durch den Intensitätsänderungen wie z.B. Selbstumkehr und fraktionierte Destillation berücksichtigt werden. Der Exponent η ist in den meisten Fällen ~ 1

1. Einführung des Probematerials in das Entladungsplasma

In der Spektralanalyse benutzt man in der Hauptsache drei verschiedene Einführungsmechanismen, um Analysenmaterial ins Plasma zu bringen:

- a.) Die direkte Einführung des Materials in die Raumladung. Das Verfahren ist besonders brauchbar zur Analyse von Gasen und Flüssigkeiten, wird aber manchmal auch bei festen, feingepulverten Materialien benutzt. Diese Methode sollte die beste Ausnutzung der in der Probe vorhandenen Konzentration des Elements garantieren, vorausgesetzt, daß das Material lange im Entladungsraum bleibt. Seine Durchführung ist aber besonders im Fall von festen Materialien ziemlich schwierig und benötigt zudem große Mengen an Probematerial, da nur ein relativ geringer Anteil zur Strahlung angeregt wird.

- b.) Verdampfung der Probe aus den Oberflächenschichten der Elektroden (hauptsächlich Anode, da diese die höchste Temperatur hat). Es ist die üblichste Methode in der Emissionsspektroskopie und läßt sich auf feste, flüssige und sogar auf gasförmige Materialien anwenden. Ein wesentlicher Nachteil der Verdampfungsmethode ist die Abhängigkeit der Verdampfung eines Elements von der Matrix (2,3,4). Diese Abhängigkeit ist durch physikochemische Vorgänge bedingt und verursacht Variationen der Faktoren η und K in der Gleichung (1) im Verlauf der Entladung. In diesem Zusammenhang ist die Methode der fraktionierten Destillation (5,6,7) von besonderem Interesse, die die unterschiedliche Verdampfbarkeit der Verunreinigungen aus einer Matrix bei der Untersuchung ausnutzt. Der Verlauf der thermochemischen Reaktionen des Verdampfungsvorganges läßt sich durch Zusatzstoffe beeinflussen, wie z.B. bei der "Carrier Destillation Methode". Dieser Begriff ist von Scribner und Mullin (73) eingeführt worden. Der "Carrier" soll das Matrixspektrum und den Untergrund unterdrücken und die selektive Verdampfung der Spurenelemente begünstigen. Das Verfahren wird heute noch hauptsächlich zur emissionsspektroskopischen Spurenbestimmung in Kernbrennstoffen angewandt. Als nachteilig erwies sich, daß die physikalischen Vorgänge, sowohl in der Probe als auch im Plasma nur schwer erfaßbar und ungenügend reproduzierbar sind.
- c.) Die Abtragung des Materials aus der Oberfläche der Elektrode (Kathode) durch den Aufprall geladener Teilchen, die im Feldpotential der Elektrodenbeschleunigt worden sind. In diesem Fall braucht man ein Trägergas, um die geladenen Teilchen zu erzeugen. Bei dieser Methode spielt natürlich die Beschaffenheit der Oberfläche des Probematerials, seine Leitfähigkeit, die Kristallstruktur und die Wahl des Trägergases eine große Rolle. Da das Material in Schichten abgetragen wird, kann man annehmen, daß in diesem Fall die chemische Zusammensetzung des ins Plasma eingeführten Materials, der des festen Probematerials gleich ist, so daß hier keine Matrixeffekte zu befürchten wären. Da diese Methode bei der Hohlkathodenentladung benutzt wird, ist sie im Kap. II.6. näher diskutiert.

2. Die Gasentladung

Die Theorien über die Gasentladung (8) versuchen die experimentellen Beobachtungsparameter - Spektrum, Linienintensitäten, Linienbreite usw. - mit den physikalischen Vorgängen in der Entladung zu verknüpfen. Daraus resultieren verschiedene Modelle für die einzelnen Entladungsformen, ja sogar für Teilabschnitte der Entladung. Die Abbildung 1 zeigt die verschiedenen Typen der Entladung in Abhängigkeit von den Parametern.

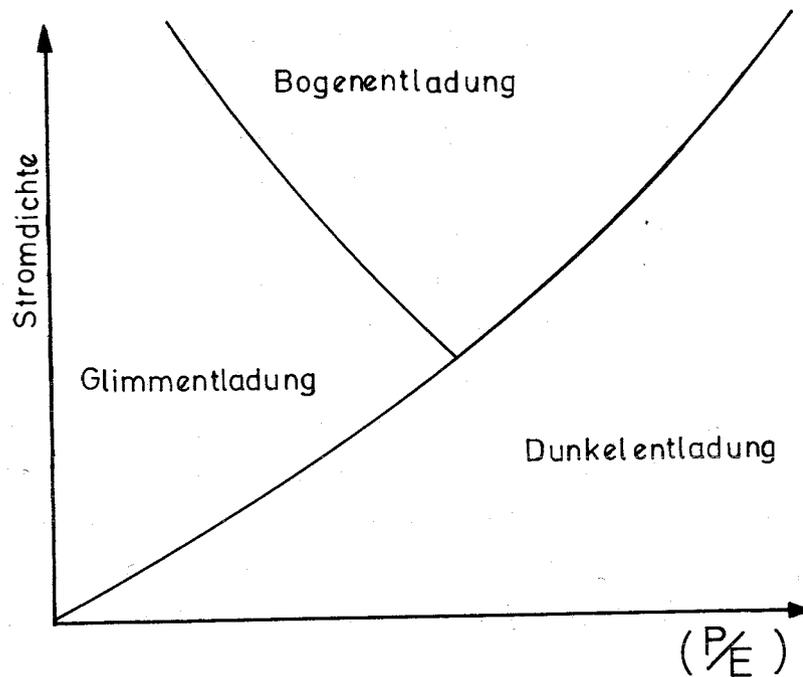


Abb. 1 : Typ der Entladung in Abhängigkeit von den Entladungsparametern

a.) Townsend-Entladung: Townsend und Rogowsky (9,10) entwickelten die Theorie für Entladungen bei sehr kleiner Stromstärke. Hier dominiert die durch das Feld bedingte, gerichtete Elektronenbewegung über die ungeordnete Wärmebewegung. Die Gasionisierung erfolgt durch Elektronenstöße erster Ordnung. Die gebildeten positiven Ionen werden durch das Feld beschleunigt und prallen auf die Ka-

thode auf, wobei sie weitere Elektronen ablösen. Diese Elektronen wandern unter der Wirkung des Feldes durch das Gasvolumen in Richtung der Anode. Auf dem Weg erzeugen sie durch unelastische Stöße weitere freie Elektronen. Die Anzahl der zur Anode wandernden Elektronen wächst allmählich zu einer "Elektronenlawine". Die positiven Ionen bauen ihrerseits Lawinen positiver Ionen in Richtung auf die Kathode auf. Durch unelastische Stöße erzeugen auch sie Elektronen (bzw. pos. Ionen). Die bei einem unelastischen Stoß maximal abgegebene Energie wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\Delta E_{\max} = E_1 \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

(unelastisch)

E_1 = kinetische Energie des stoßenden Teilchens
 m_1, m_2 = Masse des treffenden bzw. des getroffenen Teilchens

Aus der Gleichung sieht man, daß die Zahl der Elektronen, die durch Stoßprozesse positiver Ionen entstehen, vernachlässigt werden kann, wenn man sie mit der vergleicht, die durch unelastische Stoßprozesse entstehen.

Mit zunehmendem Abstand der Kathode von der Anode wachsen die Elektronenlawinen.

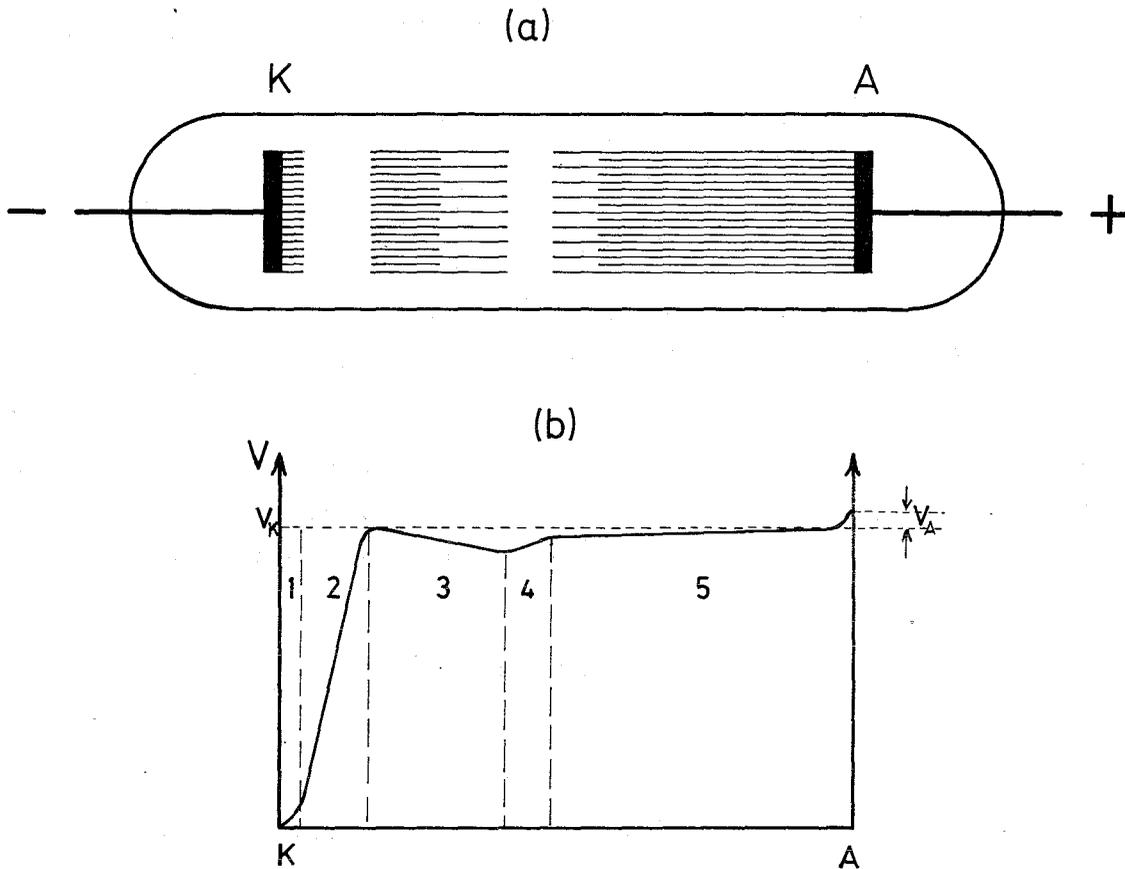
Anhand dieser Theorie können die unselbständigen Entladungen, die Kathodenteile der Entladung und die Koronahaut einer Koronaentladung behandelt werden.

Bildet sich allmählich bei steigender Stromstärke eine Raumladung aus, dann geht die Townsend-Entladung in die Glimmentladung über, die bei weiterem Anstieg der Stromstärke zur Bogenentladung führen kann.

Bei Benutzung eines größeren Widerstandes kann man den Übergang der Townsend- in die Glimmentladung beobachten. Wenn das Potential U gleich dem Zündpotential U_Z wird, tritt an der Anode ein schwaches Leuchten auf, verursacht durch die größere Elektronenkonzentration an dieser Elektrode, an welcher jetzt die meisten Anregungen vorsichgehen. Wird allmählich der Widerstand verkleinert, dann wächst die Stromstärke und damit treten Feldverzerrungen durch Raumladungen auf. Das Leuchten beginnt sich in Richtung auf die Kathode auszudehnen, bis die charakteristischen Teile der Glimmentladung erscheinen.

b.) Die Glimmentladung: Sie ist durch die Art der Verteilung der Spannung zwischen Kathode und Anode charakterisiert. Das Potentialfeld zwischen Kathode und negativem Glimmlicht kann einige hundert Volt erreichen.

In Abbildung 2 werden die charakteristischen Teile einer Glimmentladung (a) und der Verlauf des Potentials (b) dargestellt.



a) Typische Teile der Glimmentladung

Abb. 2:

b) Typische Verteilung des Potentials
in der Glimmentladung

Teile der Glimmentladung

- 1) Erste Kathodenschicht: dünne, schwachleuchtende Schicht, durch Raumladung langsamer Elektronen verursacht. Diese Schicht wird durch den außerordentlich dünnen Astonischen Dunkelraum von der Kathode getrennt.
- 2) Kathoden (Hittorfscher) Dunkelraum: hier gibt es eine positive Raumladung. Das stärkere elektrische Feld vermeidet Rekombinationsprozesse und deshalb tritt kein merkliches Leuchten auf.
- 3) Negatives Glimmlicht: scharf abgegrenzt in Richtung der Kathode, seine Helligkeit nimmt in Richtung der Anode ab. Das Leuchten wird hauptsächlich durch Rekombinationsprozesse verursacht.
- 4) Faradayscher Dunkelraum

Diese vier Schichten bilden die Kathodenteile der Entladung, in denen die Elementarprozesse stattfinden, welche die Entladung aufrechterhalten. Den Kathodenteilen der Entladung folgt:

- 5) der Entladungsrumpf oder die Positive Säule. Sie füllt bei nicht zu kleinem Elektrodenabstand fast den gesamten Entladungsraum aus.

Die darauf folgenden Anodenteile sind recht selten zu beobachten und sind nicht wesentlich für die Erhaltung der Entladung.

Während die Abmessung der Kathodenteile der Entladung bis zur scharfen Grenze des negativen Glimmlichts konstant bleiben, verschwinden bei allmählicher Annäherung der Elektroden der Reihe nach die Anodenteile der Entladung einschließlich der positiven Säule. Wenn die Anode die scharfe Grenze des Glimmlichts erreicht hat, erlischt die Entladung.

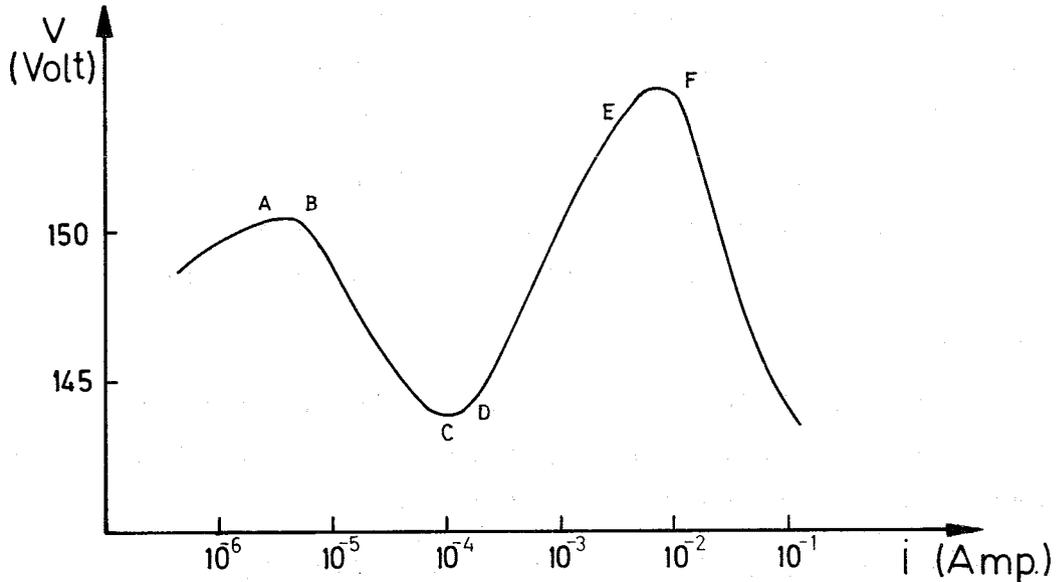
Die Stromspannungscharakteristik für die verschiedenen Typen der Entladung von der Townsendentladung bis zur Bogenentladung ist in Abbildung 3 dargestellt. In der Kurve sind folgende Teile zu unterscheiden: AB: Townsend Entladung

BC: Übergang von der Townsend- zur Glimmentladung

CD-, EF: Glimmentladung

Der Verlauf der Charakteristika im Glimmentladungsgebiet läßt sich wie folgt erklären: Bei niedriger Stromstärke (Teil CD der Kurve) ist nur ein Teil der Oberfläche der Kathode von der Entladung bedeckt. Nimmt die Stromstärke zu, dann verbreitet sich die Entladung über die ganze Kathode; die Stromdichte auf der Kathode und

damit der Kathodenfall V_k bleiben konstant, während der Anodenfall V_a abnimmt, wodurch eine Abnahme des totalen Entladungspotentials ($V = V_k + V_a$) verursacht wird. Diesem Teil entspricht die normale Glimmentladung.



**Abb. 3: Strom - Spannungs - Charakteristik
der Townsend- und Glimmentladung mit
den Übergangsgebieten bis zur
Bogentladung**

Wenn einmal die gesamte Oberfläche der Kathode vom Glimmlicht be-
deckt ist (Punkt D), nimmt die Stromdichte (und damit der Kathoden-
fall) mit wachsender Stromstärke zu. Im Gebiet DE ist die Zunahme
des Kathodenfalls durch die Abnahme des Anodenfalls kompensiert.
Im Gebiet EF ist die Zunahme des Kathodenfalls stärker als die Ab-
nahme des Anodenfalls, was ein Wachsen des Entladungspotentials
zur Folge hat. Der Teil EF der Entladung ist die anomale Glimment-
ladung. Hier verhält sich der Kathodenfall V_k wie die Zündspannung
 V_Z der Entladung.

Vom Punkt F an beginnen die thermischen Prozesse stärker in den Vordergrund zu treten, was eine Erniedrigung des Entladungspotentials verursacht. In diesem Punkt liegt der Übergang zwischen Glimm- und Bogenentladung.

Der Kathodenfall V_k hängt stark vom Entladungsgas, vom Kathodenmaterial, von der Kathodenoberfläche und von der Gasdichte ab.

Die Änderungen der Kathodenoberfläche in Folge der Zerstäubung des Materials und die Veränderungen im Gas wegen der aus der Kathode kommenden Beimischungen verursachen am Anfang der Entladung zunächst eine Veränderung des Kathodenfalles, bis ein Gleichgewicht erreicht wird.

c.) Langmuirsches Gasentladungsplasma (11,12): Bei diesem Typ der Entladung sind Gasdruck und Temperatur höher als in den vorbesprochenen Entladungstypen. Hier übertrifft die chaotische Wärmebewegung der Teilchen die gerichtete Feldbewegung, d.h. die Bewegung der Teilchen wird praktisch thermisch bestimmt. Wegen des Massenverhältnisses ist die (thermisch bedingte) mittlere kinetische Energie der Elektronen viel höher als die der Gasatome. Außerdem stellt sich für die Elektronen nur dann ein Gleichgewicht zwischen der durch elastische Stöße verlorenen Energie und der durch Feldbeschleunigung gewonnenen Energie ein, wenn die kinetische Energie des Elektrons schon sehr groß ist. Diese Tatsache vergrößert den Unterschied der kinetischen Energie zwischen Elektronen und Gasatomen.

Im Vergleich mit einem Gas wird den Elektronen eine ihrer kinetischen Energie entsprechende Elektronentemperatur T_e zugeschrieben. T_e ist von der Gastemperatur T_g und von dem Druck p abhängig nach der Gleichung:

$$T_e = f\left(\frac{E}{T_g \cdot p}\right) \quad (3)$$

E = Elektrische Feldstärke

Bei Gasdrucken von der Größenordnung 1 Torr erreicht T_e mehrere tausend Grad, während T_g fast bei Zimmertemperatur liegt.

Bei dieser Art der Entladung werden die Ionisierungs- und Anregungsprozesse vorwiegend durch Stöße mit den schnellen Elektronen verursacht.

Die Langmuirsche Theorie läßt sich auf die positive Säule der Glimm- und Bogenentladung bei nicht sehr hohem Druck und auf die Hochfrequenzentladung (8) anwenden.

Im Fall des negativen Glimmlichtes der Hohlkathode werden wir einige Ansätze dieser Theorie zur Klärung dieses Entladungstyps benutzen.

d.) Isothermes Plasma: Das Isotherme Plasma ist charakterisiert durch die Inhomogenität der Feldstärke und die Existenz eines thermodynamischen Gleichgewichts, was die thermodynamische Behandlung des Systems erlaubt. D.h. die Boltzmannsche, die Maxwellsche und die Saha Gleichungen sind hier gültig. Das thermodynamische Gleichgewicht wird durch Erhöhen des Druckes erreicht. Nimmt die Dichte des Entladungsgases zu, dann tritt zuerst eine inhomogene Verteilung der Temperatur auf (äußere Schichten wegen der Wärmeabfuhr kühler als die inneren Schichten). Durch Erhöhung der zentralen Temperatur gewinnen die thermischen Ionisierungs- und Anregungsprozesse an Bedeutung. Wegen der wachsenden Gasdichte vermindert sich allmählich die Elektronentemperatur T_e während die Gastemperatur T_g zunimmt (Gleichung 3) bis am Ende die mittleren Temperaturen von Elektronen und Gas gleich werden ($\bar{T}_e = \bar{T}_g$).

Diese Art der Entladung kommt nur bei sehr hohen Drucken und in Sternatmosphären vor. Durch Annahme eines Mikrogleichgewichtes gelingt es aber einige Teile anderer Entladungen, z.B. die Kathodenteile der Bogenentladung mit dieser Theorie zu behandeln.

Im Mikrogleichgewicht ist die Zahl der Anregungsvorgänge durch unelastische Stöße erster Art N_1 , gleich der Zahl der Auslöschungsvorgänge durch unelastische Stöße zweiter Art N_2 , (d.h. $N_1 = N_2$). Der Strahler wird in diesem Fall "Boltzmann Strahler" genannt.

Die Gasentladungstheorien sind hier etwas ausführlich besprochen worden, da sie zum Verständnis der Vorgänge in der Hohlkathode wesentlich beitragen.

3. Strahlung einer Gasentladung

Die durch die Elementarprozesse hervorgerufene Strahlung einer Gasentladung wird Elektrolumineszenz genannt. Im Fall der höheren Gasdichte, in welchem die thermischen Effekte stark auftreten, spricht man von Thermolumineszenz.

Die Strahlung einer Gasentladung besteht aus diskreten Atom- (bzw. Ion) linien und Molekülbanden. Dazu kommt eine mehr oder weniger kontinuierliche Strahlung, die durch Rekombinationsprozesse und Elektronenbremsstrahlung hervorgerufen wird.

Nicht einmal die diskreten Linien sind aber streng monochromatisch, vielmehr tritt durch die natürliche Breite der Energieniveaus, den Dopplereffekt und die Stoßverbreiterung (Loenzverbreiterung), immer eine Verbreiterung der Linien auf (13). Dazu kommen andere Effekte, wie die Diffusion der Resonanzstrahlung, Stark- und Zeemanneffekt, Isotopenverschiebung und Selbstabsorption, die unter Umständen auch zur scheinbaren Verbreiterung der Linien führen können.

Nimmt die Gasdichte zu, dann treten allmählich verstärkt Thermische- (Doppler) und Stoßverbreiterung sowie die Selbstabsorption auf. Bei sehr hohen Dichten machen sich die Effekte der Felder benachbarter Atome auf die Strahlung eines Atomes so stark bemerkbar, daß eine Aufspaltung der Terme (Stark- und Zeemanneffekte) und Verschiebungen der Wellenlängen auftreten. Außerdem nimmt die Untergrundstrahlung stark zu, so daß das Verhältnis Linienintensität zu Untergrund allmählich kleiner wird. Auf diese Weise verliert die Strahlung mit zunehmender Dichte des Strahlers ihre diskrete Natur bis sie bei Festkörpern völlig kontinuierlich wird. So gelangen wir bis zum "schwarzen Strahler", der dem Planckschen Gesetz (15) unterliegt.

$$I(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \left| \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} \right| \quad (4)$$

Hier ist: $I(\nu, T)$ = Intensität der Strahlung der Frequenz ν
pro Volumeninhalt

T = Temperatur der Strahler

h = Plancksche Konstante

k = Boltzmannsche Konstante

c = Lichtgeschwindigkeit

a.) Die diskrete Strahlung: Bekanntlich tritt eine Spektrallinie bei Übergängen eines Atoms zwischen zwei diskreten Energiezuständen auf. Allgemeine Behandlungen des Mechanismus der Atomstrahlung werden von dem Atomvektormodell (16) und vom quantenmechanischen Modell abgeleitet.

Bei diesen Modellen werden die Energiezustände des Atoms durch Energietherme definiert:

$$n \quad l \quad m \quad M_{LJ}$$

Hier ist: n = Hauptquantenzahl des Elektrons
 l = Bahndrehimpulsquantenzahl des Elektrons
 m = magnetische Quantenzahl des Elektrons
 L = $\sum l_i$ Gesamte Bahndrehimpulsquantenzahl des Atoms
(Summe der Bahndrehimpulse aller Valenzelektronen)
 S = $\sum s_i$ Gesamte Spinquantenzahl des Atoms
(Summe der Spinquantenzahlen aller Valenzelektronen)
 J = $L + S$ = innere Quantenzahl des Atoms
 M = Multiplizität des Termes, ist die Anzahl der Werte, die J einnehmen kann, nämlich $L-S < J < L+S$ woraus $M = 2S + 1$ folgt.
 M ist für die Feinstruktur verantwortlich

Die Berechnung der inneren Quantenzahl als Kopplung $L + S$ -, normale oder Russell-Saunders-Kopplung genannt, - gilt nur für die leichten Atome, bei denen die Coulombsche Wechselwirkung zwischen den Elektronen stärker ist, als die Spin-Bahndrehimpuls-Kopplung. Bei schweren Atomen sind die Wechselwirkungen viel komplizierter, und man muß eine anomale Kopplung $J = \sum j_i$ berücksichtigen, bei der $j_i = s_i + l_i$ die innere Quantenzahl des Elektrons ist.

Zudem muß man bei den schwereren Atomen außer den Valenzelektronen auch die Elektronen in inneren nicht vollgefüllten Schalen berücksichtigen. Diese Tatsachen vergrößern entsprechend die Multiplizität (M) des Termes, d.h. die Anzahl der Feinstrukturlinien. Das Spektrum wird entsprechend kompliziert. Ganz besonders ist dieses der Fall bei den Elementen U, Th und Pu, was die Untersuchung ihrer Spektren sehr schwierig macht.

Die Übergänge zwischen den Energiethermen werden bestimmt durch das allgemeine Gesetz: "Beim Übergang muß das elektrische Moment verändert werden". Es gelten die Auswahl-Regeln:

$$\begin{aligned} \Delta L &= + 1; - 1 \\ \Delta J &= 0; + 1; - 1 \quad (\text{Ausnahme } 0 \rightarrow 0 \text{ Übergang}) \\ \text{und } \Delta M &= 0 \quad (\text{Interkombinationsverbot}) \end{aligned}$$

Verletzungen dieser Auswahlregeln treten durch Übergänge auf, bei denen nur elektrische Momente höherer Ordnung (Quadripol, Oktupol) verändert werden. Diese Übergänge sind allerdings sehr unwahrscheinlich und sie verursachen die metastabilen Zustände.

b.) Intensität der Linien: Die Intensität einer Linie der Frequenz ν läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$I(\nu)_{i,j} = A_{i,j} n_i h\nu \quad (5)$$

$A_{i,j}$ = Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit
 $h\nu$ = Energie der Strahlung
 n_i = Konzentration der Atome im angeregten Zustand i

Die Bestimmung der Konzentration n_i bei Berücksichtigung der Elementarprozesse ist ziemlich schwierig. Nimmt man aber Mikrogleichgewicht an, dann darf diese Konzentration durch die Boltzmannsche Gleichung berechnet werden (Boltzmannsche Strahler).

$$N_i = n_j \cdot g_i / g_j \exp \left| \frac{E_j - E_i}{k T_e} \right| \quad (6)$$

N_i, n_j = Konzentration der Atome im angeregten bzw. Grundzustand
 g_i, g_j = statistisches Gewicht des angeregten bzw. Grundzustandes
 E_i, E_j = Energie des angeregten bzw. Grundzustandes

Bei der Berechnung der Konzentration der beigemischten Atome - in unserem Fall das Kathodenmaterial - die in kleinen Mengen vorhanden sind, muß man die Ionisierungsvorgänge berücksichtigen, die die Konzentration dieser Atome im Grundzustand herabsetzen. Die effektive Konzentration der beigemischten Atome im Grundzustand wird dann $n_{\text{eff}} = n_j (1 - \alpha)$, wobei n_j die totale Konzentration

der fremden Atome und α der durch die Saha-Gleichung gegebene Ionisierungskoeffizient ist. Die Intensität der Linien eines beigemischten Atomes wird dann durch die Gleichung gegeben:

$$I(\nu)_{i,j} = A_{i,j} h\nu_i (1-\alpha) g_i / g_j \exp\left|\frac{E_j - E_i}{k T_e}\right| \quad (7)$$

Der Faktor $(1-\alpha)$ nimmt mit wachsender T_e ab, während der Exponent zunimmt. D.h. die Kurve $I(\nu)_{i,j}$ gegen T_e für die fremden Atome weist ein Maximum auf. Diese Theorie wird bei der Aufklärung der Hohlkathodenstrahlung als eine sehr primitive Annäherung angewandt (17, 18).

c.) Linienprofil: Das Profil der emittierten Linie wird von den oben diskutierten Verbreiterungsprozessen bestimmt. In der Fig. 4 wird das Profil ($I(\nu) = f(\nu)d\nu$) dargestellt. Die Breite des Profils bei halber Höhe der maximalen Intensität (siehe Abb. 4) wird als Halbwertsbreite (H.W.B.) definiert. Die physikalische Halbwertsbreite $\Delta\lambda_L$ einer Linie setzt sich aus den folgenden Anteilen zusammen:

$$\text{Doppler H.W.B.} \quad \Delta\nu = 7,25 \cdot 10^{-7} \sqrt{T_g/M} \nu_0 \quad (8)$$

$$\text{Lorentz H.W.B. (Stoß)} \quad \Delta\nu = \sigma \cdot P \sqrt{\frac{36}{\pi^3 k \mu T_g}} \quad (9)$$

$$\text{Natürliche H.W.B. Heisenberg)} \quad h\Delta\nu = h/\tau \quad (10)$$

Hier ist: T_g = Gastemperatur

M = Masse der ausstrahlenden Atome

μ = Reduzierte Masse der zusammenstoßenden Atome

σ = Effektiver Stoßquerschnitt

P = Gasdruck

T = mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes

Bei genügend kleinem Gasdruck wird das Profil praktisch nur von der Dopplerverbreiterung bedingt.

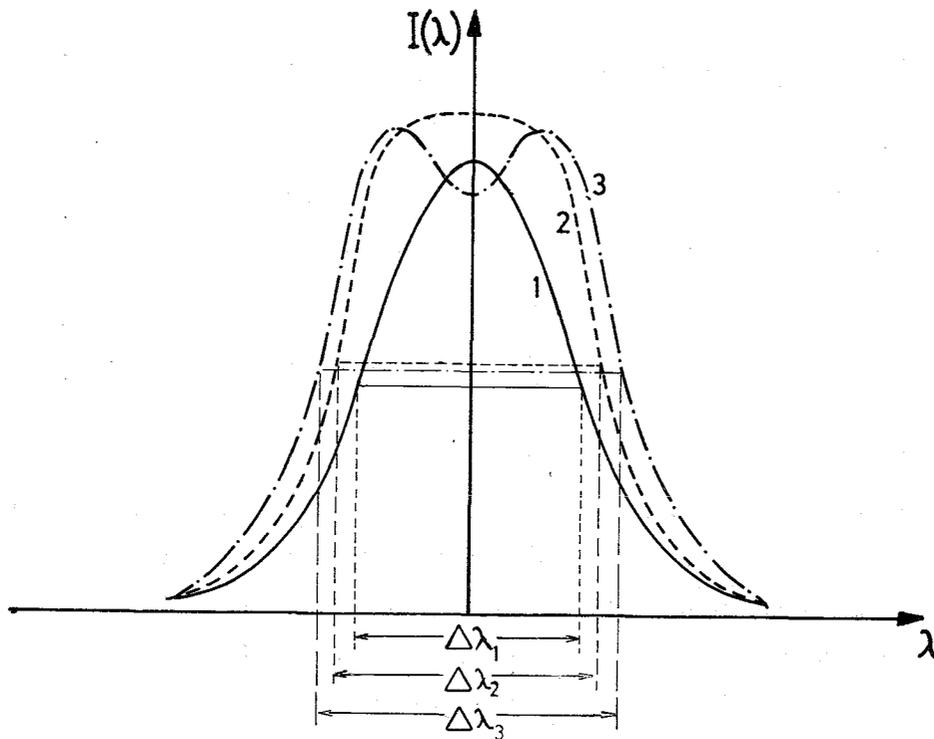


Abb.4: Linienprofil

1: Ohne Selbstabsorption

2: "Linienverbreiterung" durch Selbstabsorption

3: "Aufspaltung" der Linie durch Selbstabsorption

Nur bei genügend dünnen Strahlern kann man das physikalische Profil ungestört beobachten. Nimmt die Dicke des von der Strahlung in Richtung des Beobachters durchlaufenen Gasvolumens zu und ist die Konzentration n_j der nicht angeregten Atome genügend groß, dann wird die Strahlung teilweise von diesen Atomen absorbiert. Üblicherweise ist aber die Temperatur der äußeren Schichten einer Gasentladung niedriger, als die der inneren Schichten. Dies bringt eine Verkleinerung der Doppler-Verbreiterung mit sich. D.h. die Strahlung wird auf ihrem Weg in Richtung der äußeren Schichten vorwiegend im Gebiet des Profilmaximums geschwächt. Das verursacht eine sogenannte Absorptionsverbreiterung. Man beobachtet eine schnellere Zunahme der äußeren Flanken des Linienprofils bei zunehmender Konzentration des Elements. Die Selbstabsorption kann so groß werden, daß eine "Spaltung" der Linien stattfindet (siehe Abbildung 4).

Für die analytische Untersuchung linienreicher Spektren wie sie in unserem Fall vorliegen, kann die Linienbreite ein entscheidender Parameter sein.

d.) Einfluß der Entladungsparameter auf die Strahlung der Gasentladung

Nach den hier diskutierten Eigenschaften der Gasentladung kann man folgende Zusammenhänge zwischen Strahlung und Entladungsparameter voraussagen:

1. Mit zunehmendem Druck des Entladungsgases treten folgende Veränderungen ein:
 - a) Die Elektronentemperatur T_e nimmt ab
 - b) Die Stoßionisierung und Stoßanregungen nehmen zu. Die Zunahme erfolgt aber nur solange T_e noch über der Ionisierungs- bzw. Anregungsenergie der Atome liegt
 - c) Die Energie der auf die Kathode aufprallenden Ionen nimmt ab. Ihre Anzahl nimmt aber zu. Die Zerstäubung des Kathodenmaterials muß also mit steigendem Druck ein Maximum durchlaufen
 - d) Die Zahl der strahlungsdämpfenden Stöße zweiter Ordnung nimmt zu. D.h. die Gastemperatur T_g nimmt auch zu
 - e) Die thermische Ionisierung und auch die thermische Anregung nehmen zu

2. Mit wachsender Stromstärke treten die folgenden Veränderungen ein:
 - a) Der Kathodenfall (anomal) nimmt zu
 - b) Die Elektronentemperatur T_e nimmt zu
 - c) Das Verhältnis Ionisierung zu Anregung bei den Stößen erster Art nimmt zu
 - d) Die Zahl und die Energie der auf die Kathode aufprallenden positiven Ionen nehmen zu
 - e) Die Gastemperatur T_g nimmt zu (die von den schnellen Elektronen abgegebene Energie nimmt zu)
 - f) Die thermische Ionisierung und die thermische Anregung nehmen zu

4. Die Hohlkathode

Hier hat die Kathode die Form eines Hohlzylinders. In der Hohlkathode kommt eine besondere Art der Glimmentladung vor, bei der die kathodischen Teile der Entladung sich im Innern der Hohlkathode konzentrieren. Lompe und Seeliger (19) fanden, daß bei zunehmender Stromstärke und abnehmendem Wert des Produktes $p \cdot d$ (Gasdruck \cdot Hohlkathodendurchmesser) der Faradaysche Dunkelraum allmählich verschwindet und die negativen Glimmschichten im Zentrum der Hohlkathode zusammenschmelzen. In Abbildung 5 sieht man einen transversalen Schnitt einer solchen Hohlkathodenentladung.

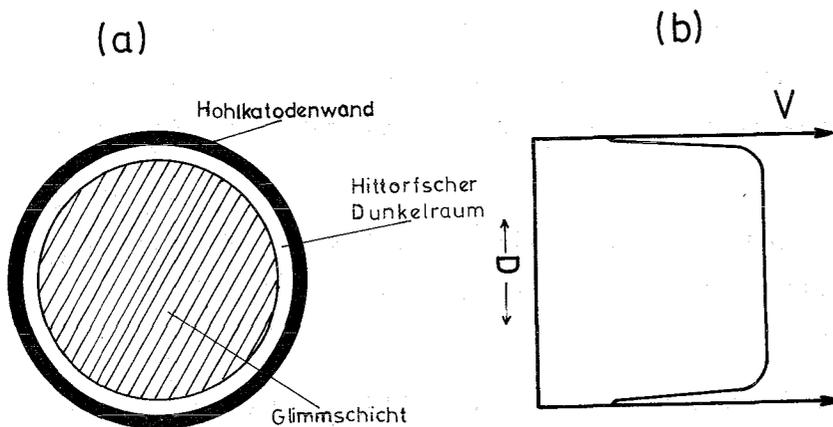


Abb. 5 a) Transversaler Schnitt einer Hohlkathodenentladung
b) Potentialverteilung entlang des Hohlkathodendurchmessers

Im Vergleich mit einer ebenen Kathode zeigt sich bei der Hohlkathode eine Erhöhung der Stromdichte bei gleichbleibendem Kathodenfall. Dieser Effekt wird "Hohlkathodeneffekt" genannt.

Lompe und Seeliger beobachteten, daß die Verteilung der Stromstärke entlang der Hohlkathodenachse ungleichmäßig ist. Die größte Stromdichte besteht am Boden der Hohlkathode. Bei variierender Tiefe der Hohlkathode zeigt sich, daß der "Hohlkathodeneffekt" schon bei einer Tiefe von 2 - 3 cm völlig entwickelt ist, was den Schluß nahe legt, daß der Einfluß der Prozesse am Boden höchstens bis zu dieser Entfernung reicht. Bei steigendem Druck verteilt sich die Stromdichte gleichmäßiger. Gleichzeitig mit der Erhöhung der Stromdichte tritt bei der Hohlkathode ein ein verstärktes Leuchten des negativen Glimmlichtes auf. Nach Baderau (20) ist der Effekt folgendermaßen zu erklären: Die aus der Kathode austretenden Elektronen werden durch den Kathodenfall beschleunigt und gelangen in die Glimmschicht, wo sie den größten Teil der Energie als Ionisierungs- und Anregungsenergie an das Trägergas abgeben.

Im Glimmlicht befinden sich primäre hochenergetische Elektronen und sekundäre langsame Elektronen in einer vom Feld und durch Stöße bedingten Pendelbewegung. Während der größte Anteil der von den schnellen Elektronen im Glimmlicht abgegebenen Energie Ionisierungsenergie ist, sind die langsamen Elektronen wesentlich für die Anregungsvorgänge verantwortlich (25).

Die geometrische Konfiguration des Glimmlichtes bewirkt eine große Konzentration von Elektronen in diesem Gebiet, wodurch das verstärkte Leuchten hervorgerufen wird.

Der Strom an der Kathode wird von den positiven Ionen getragen. Die Kinetik der positiven Ionen innerhalb des Glimmlichtes wird von den aus der Wechselwirkung zwischen neutralen Atomen und positiven Ionen bedingten Umladungsprozessen bestimmt. Die Bewegung in diesem Gebiet ist also chaotisch und von der Dichte des Gases abhängig. Einmal an die Grenze des negativen Glimmlichtes gekommen, werden die positiven Ionen in Richtung der Kathode beschleunigt. Beim Aufprall auf die Kathode lösen sie Elektronen aus und zerstäuben das Kathodenmaterial. In der Hohlkathode ist die Anzahl der durch Aufprall positiver Ionen auf die Kathode austretenden Elektronen relativ gering. Vielmehr wird die Auslösung der Elektronen vorwiegend durch die Photonen des Glimmlichtes verursacht. Durch die an den Wandungen abgegebene Energie wird die Hohlkathode erwärmt. Wenn man eine kalte Hohlkathode haben will, muß für eine Kühlung gesorgt werden.

Nach diesem Modell stellt das (verschmolzene) Glimmlicht ein equipotentielles Plasma dar (siehe Abbildung 5), innerhalb dessen die Elektronen eine maxwellsche Energieverteilung haben. Man muß aber die zwei verschiedenen Elektronengruppen (schnelle und langsame) berücksichtigen.

Das aus der Kathode herausgelöste Material besteht aus neutralen Atomen (21), die bei der Diffusion innerhalb des Gases (22) auf die Temperatur des Trägergases T_g gebracht werden.

Die zerstäubten Atome werden durch Stöße zweiter Art mit angeregten Gasatomen angeregt. Dieser Prozeß erfolgt natürlich vorwiegend mit metastabilen Zuständen des Trägergases (23).

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß ein guter Teil der Anregungsenergie des Trägergases in Anregungsenergie der Fremdatome übergeht. Diese Tatsache begünstigt den Gebrauch der Hohlkathoden-Entladung als Anregungsquelle in der Emissionsspektroskopie.

a.) Vergleich der Hohlkathode mit anderen Anregungsquellen

Die konventionellen Anregungsquellen in der Emissionsspektroskopie wie Bogen- bzw. Funkenentladung sind durch hohe Drucke, hohe Stromstärken und sehr kurze Belichtungszeiten charakterisiert.

Im Bogen hat man sehr niedrige Spannungen (50 - 90 Volt) und Stromstärken von einigen Ampère. Es existiert ein angenähert thermisches Gleichgewicht, das durch relativ hohe Gastemperatur und etwa gleich hohe, also verhältnismäßig niedrige Elektronentemperatur ($T_e \approx T_g$) ausgezeichnet ist. Wegen der niedrigen Elektronentemperatur werden vorwiegend Atomlinien (Bogenlinien) emittiert. Die hohe Gastemperatur bedingt ein schnelles Erwärmen der Elektroden. Hohe Gastemperatur und hoher Druck verursachen auch starke Untergrundstrahlung durch Rekombinationsprozesse sowie Doppler- und Stoßverbreiterung und Selbstabsorption.

Dazu kommen in den meisten Fällen, je nach der Methode der Einführung der Probe ins Plasma, Matrixeffekte.

In der Funkenentladung hat man sehr kurze stromstarke Entladungen. Wegen der hohen Elektronentemperatur werden bevorzugt Ionenlinien (Funkenlinien) erzeugt. Es treten ähnliche Probleme wie bei der Bogenentladung auf.

Die charakteristischen Merkmale der Hohlkathodenstrahlung, die durch den vorher diskutierten Entladungsverlauf hervorgerufen werden, sind dagegen:

1. Die Anwesenheit zweier Gruppen von Elektronen, die zur Anregung sowohl von Funken- als auch von Bogenlinien führen.
2. Die niedrige Gasdichte und niedrige Gastemperatur erzeugt schmale Linien und eine sehr schwache Untergrundstrahlung. Die Selbstabsorption ist nur sehr gering.
3. Die hohe Stabilität der Entladung und die relativ lange Verweilzeit der zu bestimmenden Elemente im Entladungsgebiet führt zu einer guten Nachweisgrenze mit niedrigem Materialeinsatz.
4. Durch die Art der Einführung des Materials in den Entladungsraum sind Matrixeffekte ausgeschlossen.

Seit langem sind diese Eigenschaften der Hohlkathode als Anregungsquelle bekannt (23,24,25). Ihre Anwendung in der chemischen Analyse hat sich aber nur sehr langsam durchgesetzt. In den letzten Jahren hat das Interesse für diese Anregungsart stark zugenommen (26-32).

Die Untersuchung keramischer Kernbrennstoffe (UO_2 , PuO_2 , ThO_2) stellt sich wegen der Kompliziertheit der emittierten Spektren als sehr schwierig dar. Die durch die Radioaktivität erforderliche Arbeitsweise erschwert die Handhabung (33). Bei der emissionspektroskopischen Untersuchung dieser Materialien in der Bogen- oder Funkenentladung sind meistens chemische Trennungen oder Voranreicherung der Spurenelemente erforderlich, die bei der Hohlkathode entfallen können.

Auf der Suche nach einer einfachen, schnellen und empfindlichen Methode zur Untersuchung dieser Materialien erschien uns deshalb der Einsatz einer Hohlkathode als Anregungsquelle besonders erfolgversprechend.

b.) Beschreibung unserer Hohlkathode

Wir haben eine von Grimm (34) für schnelle Routinearbeit konzipierte Lampe benutzt, die wahlweise als Glimmlampe oder Hohlkathode betrieben werden kann (hergestellt von der Firma RSV). Der Aufbau der Lampe wird in Abbildung 6 erläutert.

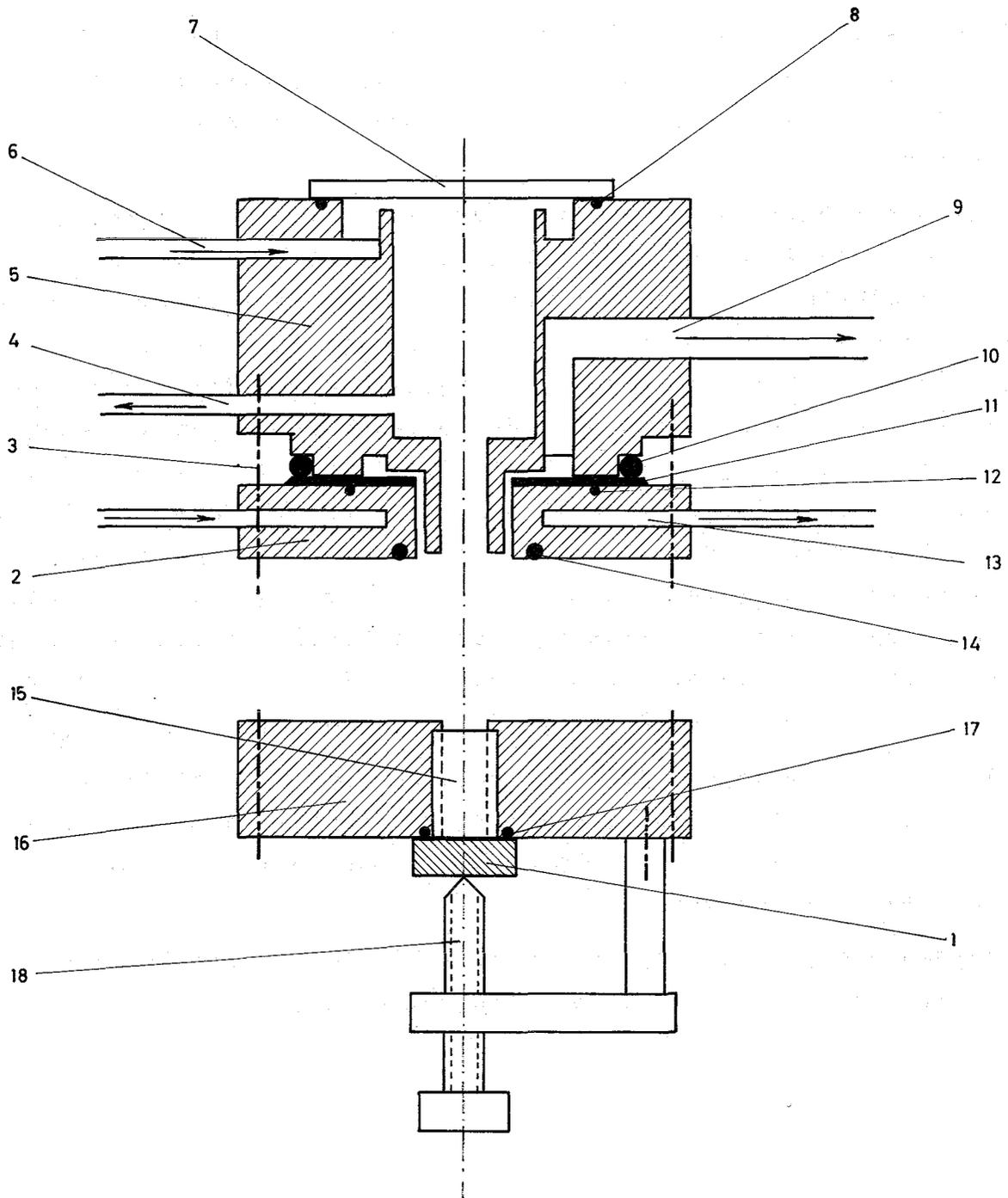


Abb 6 : Längsschnitt der Grimmschen Lampe

Dabei sind: 5 der Anodenkörper; das aus dem Anodenkörper herausragende Anodenrohr wird vom Kathodenkörper 2 umschlossen. Zwischen diesen beiden Körpern befindet sich eine elektrisch, isolierende Teflonscheibe 11. Anoden- und Kathodenkörper werden von vier Kunststoffschrauben 3 zusammengehalten. Auf der Spektrographenseite wird die Lampe durch ein Quarzfenster 7 abgeschlossen. Dieses Fenster wird durch das Vakuum und die Silikonkautschukdichtung 9 an das Rohr gepreßt.

Im Fall der Benutzung als Hohlkathode wird der Hohlkathodenaufsatz 16 auf den Kathodenkörper 2 geschraubt. Von hinten kann man entweder ein Hohlkathoden-Töpfchen einsetzen oder, im Fall von scheibenförmigen Proben ein Hohlkathoden-Röhrchen 15, das mit dem Kathodenblock bündig abschließt. Die Probe 1 bildet den Boden der Hohlkathode. Die Probe wird durch eine Spiralfeder 18 an den Kathodenkörper angeedrückt. Die Dichtungen 8, 10, 12 und 17 sorgen für das Vakuum. Die Anoden- und Kathodenkörper werden mit Wasser gekühlt, das kontinuierlich den Raum 13 durchströmt. Um eine gute Wärmeleitfähigkeit zu garantieren, werden diese Körper aus einer Cu-Be-Legierung hergestellt. Das Trägergas strömt kontinuierlich durch den Gaseinlaßstutzen 6 in den Anodenhohlraum und wird von zwei getrennt arbeitenden Vakuumpumpen über die Pumpstutzen 4 und 9 abgepumpt.

Die 0,2 mm enge Drosselstelle zwischen Anodenstirn und Kathodenstirn erzeugt im Spalt zwischen Anode und Kathode einen niedrigeren Druck als im Anodenhohlraum, wodurch unerwünschte Nebenentladungen verhindert werden.

Die Stromversorgung erfolgt durch eine bis 500 mA regelbare Gleichstromquelle mit bis zu 1000 Volt Ausgangsspannung.

5. Ermittlung der Arbeitsbedingungen

Zunächst wurde die Lampe durch die zwei Rotationspumpen auf 10^{-2} Torr evakuiert; um sicher zu gehen, daß wir eine luftfreie Edelgasatmosphäre haben, spülen wir 2 - 3 mal mit dem Trägergas und stellen erst dann den Arbeitsdruck ein.

Als Trägergas wurden Helium und Argon erprobt. Schon die ersten Versuche zeigten, daß mit Helium die Zerstäubung des Materials nur sehr langsam erfolgt, während mit Argon innerhalb weniger Sekunden die Oberfläche der Probe angegriffen wurde. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der mechanischen Zerstäubungstheorie, nach der die Impulsübertragung des aufprallenden Ions mit seiner Masse zunimmt.

a.) Stromspannungscharakteristik

In Abbildung 7 ist der Verlauf des Entladungspotentials in Abhängigkeit von der Stromstärke dargestellt. Im Gegensatz zur Charakteristik der Glimmentladung (34) zeigt sie für die Hohlkathode eine konkave Krümmung. Dieser Verlauf deutet daraufhin, daß unsere Hohlkathodenentladung schon im oberen Zweig des Gebietes EF der allgemeinen Stromspannungscharakteristik (Abb. 2) liegt, während bei der Glimmentladung hauptsächlich im unteren Teil der anomalen Glimmentladung gearbeitet wird. Diese Tatsache stimmt genau mit dem schon diskutierten Hohlkathodeneffekt überein, durch welchen die Stromstärke vergrößert wird. Im oberen Teil der anomalen Glimmentladung beginnen die thermischen Effekte aufzutreten, was die stärkere Krümmung unserer Charakteristik mit zunehmendem Gasdruck und zunehmender Gastemperatur erklärt. Das Auftreten der thermischen Effekte ist für die begrenzte Strombelastbarkeit unserer Hohlkathode verantwortlich.

b.) Die Abhängigkeit zwischen Spannung und Gasdruck ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Erniedrigung des Kathodenfalles mit wachsendem Druck in dem von uns aufgenommenen Gebiet der Kurve wird durch die Zunahme der Ionisierungsvorgänge verursacht. Diese werden durch die vermehrte Anzahl unelastischer Stöße im Entladungsgas hervorgerufen. Wenn wir den Druck weiter erhöhen, dann sollte die Spannung wieder

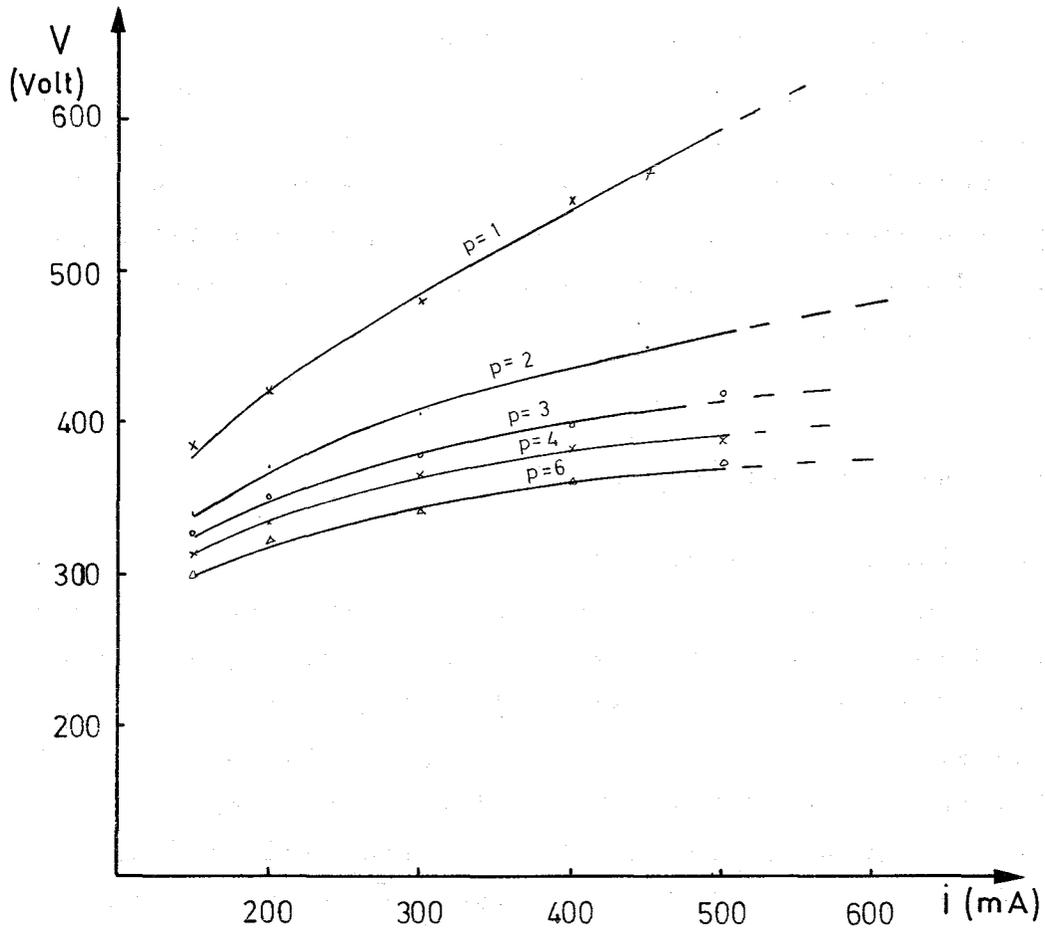


Abb.7: Strom-Spannungs-Charakteristik
(Druck als Parameter)

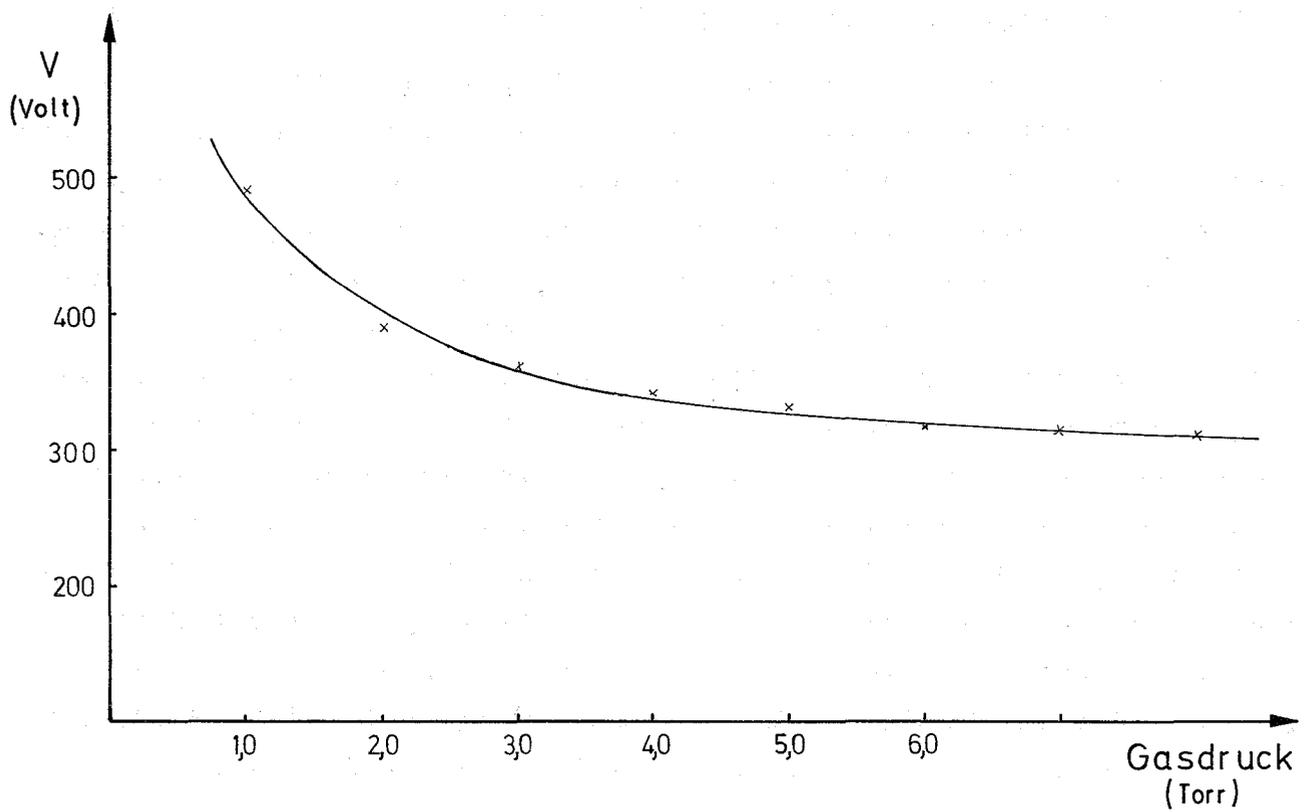


Abb. 8: Das Entladungspotential in Abhängigkeit vom Gasdruck

anwachsen, da die Elektronentemperatur durch die Verkürzung der freien Weglänge der Elektronen abnimmt.

Ein Vorteil dieses Kurvenverlaufes für unsere Arbeit ist, daß die Spannungsänderung bei kleinen Druckschwankungen vernachlässigbar bleibt.

c.) Die Abhängigkeit der Linienintensität von der Belichtungszeit

Die Kurven in Abbildung 9 zeigen die integrierten Intensitäten der Linien in Abhängigkeit von der Entladungszeit ($I(\nu) = \int I(\nu, t) dt$).

Die Neigung dieser Kurven zum Zeitpunkt t_1 entspricht der Zuwachsrate der integrierten Linienintensität zu diesem Zeitpunkt der Entladung. Man sieht, daß die meisten unserer Kurven schon eine Minute nach dem Entladungsbeginn eine recht konstante Neigung erreicht haben. Diese konstante Neigung entspricht einer konstanten Linienintensitätszunahme im behandelten Teilabschnitt, d.h., daß ein Gleichgewicht zwischen Plasma und Probenzusammensetzung eingestellt ist. Die Abnahme der Neigung am Anfang der Kurve entspricht der graduellen Einstellung dieses Gleichgewichtes. Zu Beginn der Entladung, solange noch kein Gleichgewicht vorliegt, ist die Anzahl der pro Zeiteinheit in die Entladung neu gekommenen Atome sehr groß; diese Zahl nimmt aber allmählich ab, bis beim Gleichgewicht die Zahl der in die Entladung eintretenden Atome gleich der Zahl der austretenden ist. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes ist verständlicherweise stark vom Mechanismus der Probeneinführung abhängig.

Nach der Einstellung des Gleichgewichtes nimmt die integrierte Linienintensität mit der Belichtungszeit monoton zu. Diese Tatsache, verbunden mit der Beständigkeit der Hohlkathodenentladung würde bedeuten, daß man die Nachweisgrenze durch Verlängerung der Belichtungszeit beliebig verbessern könnte. Diese Möglichkeit ist aber begrenzt, was darauf zurückzuführen ist, daß das Verhältnis Linie zu Untergrund mit Zunahme der Belichtungszeit verringert wird. Im Fall der Hohlkathodenentladung ist der kontinuierliche Untergrund im U.V. Gebiet (bis $\approx 2.600 \text{ \AA}$) nur sehr schwach, aber das Uranoxidspektrum ist in unserem Fall von Banden im Gebiet zwischen $\approx 2.600 \text{ \AA}$ und 3.600 \AA begleitet (siehe Abbildung 20).

Die Störung der Nachweislinien durch diese Strukturen stellt die

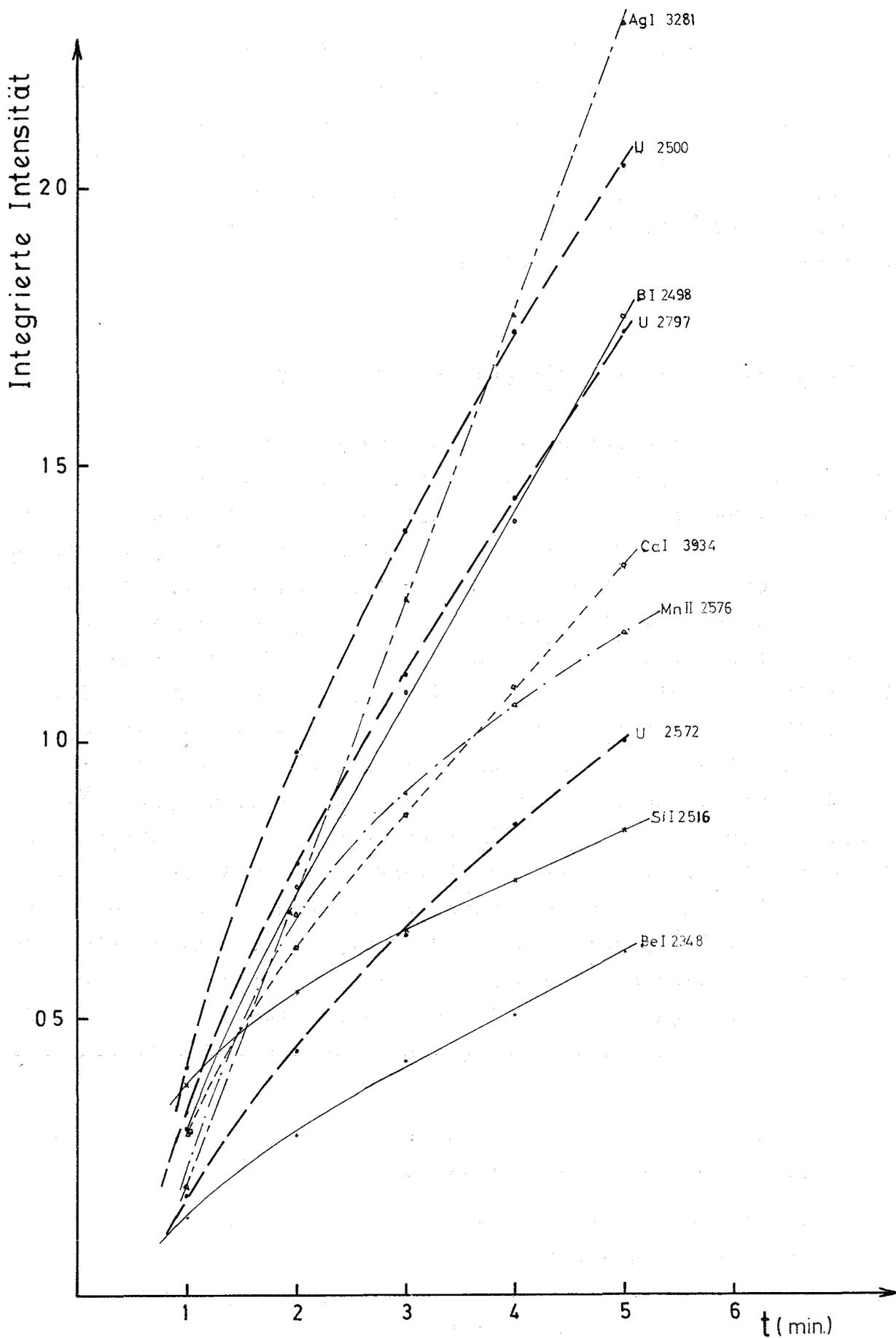


Abb.9: Die Linienintensität in Abhängigkeit von der Belichtungszeit

wesentliche Grenze unserer Belichtungszeit dar. Im Fall der UO_2 -Untersuchung könnte man verschiedene Belichtungszeiten für verschiedene Gebiete des Spektrums auswählen. Z.B. könnten die CdI2288, BeI2343, BI2498 und SiI2516-Linien länger als die MgII2796, MnII2576, VI3185 und AgI3281-Linien belichtet werden. Der Einfachheit halber aber haben wir eine einheitliche Belichtungszeit von drei Minuten als günstigste Zeit ausgewählt.

d.) Abhängigkeit der Linienintensität vom Gasdruck

Der Verlauf der Linienintensitäten mit zunehmendem Gasdruck ist in Abbildung 10 dargestellt. Die meisten Linien weisen ein Intensitätsmaximum bei $p \sim 4$ Torr Argon auf. Bei der Erklärung des Verlaufs dieser Kurven sind verschiedene Phänomene zu berücksichtigen: Mit wachsendem Druck nehmen die Elektronentemperatur und die Energie der positiven Ionen kontinuierlich ab. Ihre Anzahl nimmt aber zu. Die kombinierte Wirkung der Energie und Anzahl der positiven Ionen verlangt das Erscheinen eines Maximums für die Zerstäubung, d.h. der Konzentration der untersuchten Atome im Plasma. Die Anregung der Trägergasatome wird von ihren Anregungsfunktionen und von der Dichte des Entladungsgases bestimmt. Auch die Konzentration der angeregten Gasatome muß ein Maximum aufweisen. Da die Anregung des zerstäubten Kathodenmaterials vorwiegend durch Stöße zweiter Art mit metastabil angeregten Zuständen der Gasatome erfolgt, wird die Konzentration der angeregten Atome des untersuchten Materials außer von den eigenen auch von der Konzentration der Trägergasatome im metastabilen Zustand bestimmt. Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß die Linienintensität in Abhängigkeit vom Druck ein Maximum aufweisen muß.

Die Kompliziertheit dieser Anregungsmechanismen erlaubt nur eine qualitative Erläuterung dieser Kurven.

Gestützt auf diese Ergebnisse haben wir einen Argondruck $p = 4$ Torr als Betriebsdruck ausgewählt.

e.) Linienintensität in Abhängigkeit von der Stromstärke

In Abbildung 11 wird diese Abhängigkeit wiedergegeben. Hier spielen wieder die Gas- und Elektronentemperaturen die wichtigsten Rollen. Durch die Vergrößerung der Energie und der Anzahl der positiven Ionen wird die Zerstäubung kontinuierlich größer. Eine Grenze würde diesem Anwachsen der Zerstäubung nur von thermischen Effekten gesetzt. Unsere gekühlte Hohlkathode ist aber auf eine maximale Stromstärke von 500 mA begrenzt, um die thermischen Effekte zu vermeiden, d.h. in dem von uns untersuchten Gebiet wächst die Konzentration der zerstäubten Atome im Plasma mit der Stromstärke kontinuierlich. Die Konzentration der angeregten Argonatome wird von der Elektronentemperatur bestimmt.

Die kombinierte Wirkung dieser beiden Konzentrationen auf die Anzahl der angeregten Atome des zu untersuchenden Materials erzeugt unter den gegebenen Arbeitsbedingungen den monotonen Anstieg unserer Kurven.

Bei höherer Stromstärke sollten die Kurven ein Maximum aufweisen, welches aber außerhalb unseres Arbeitsbereiches liegt.

Aus den experimentellen Ergebnissen dieser Untersuchung haben wir die folgenden Betriebsparameter ausgewählt:

Trägergas	:	Argon
Ar-Druck	:	p = 4 Torr
Stromstärke	:	500 mA
Einbrennzeit (vor der Aufnahme)	:	30 sec
Belichtungszeit	:	90 bzw. 180 sec

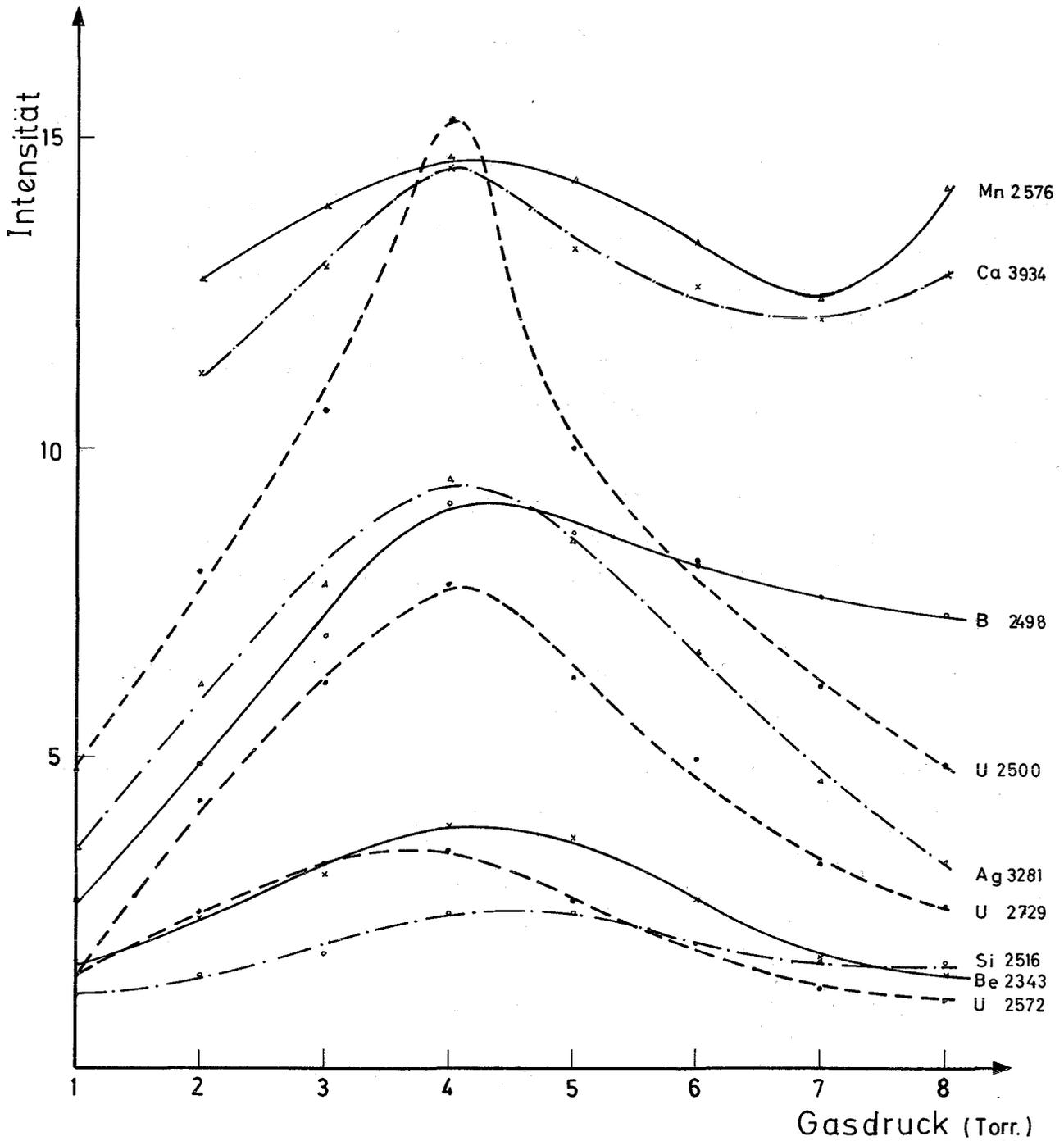


Abb. 10: Linienintensität in Abhängigkeit vom Gasdruck

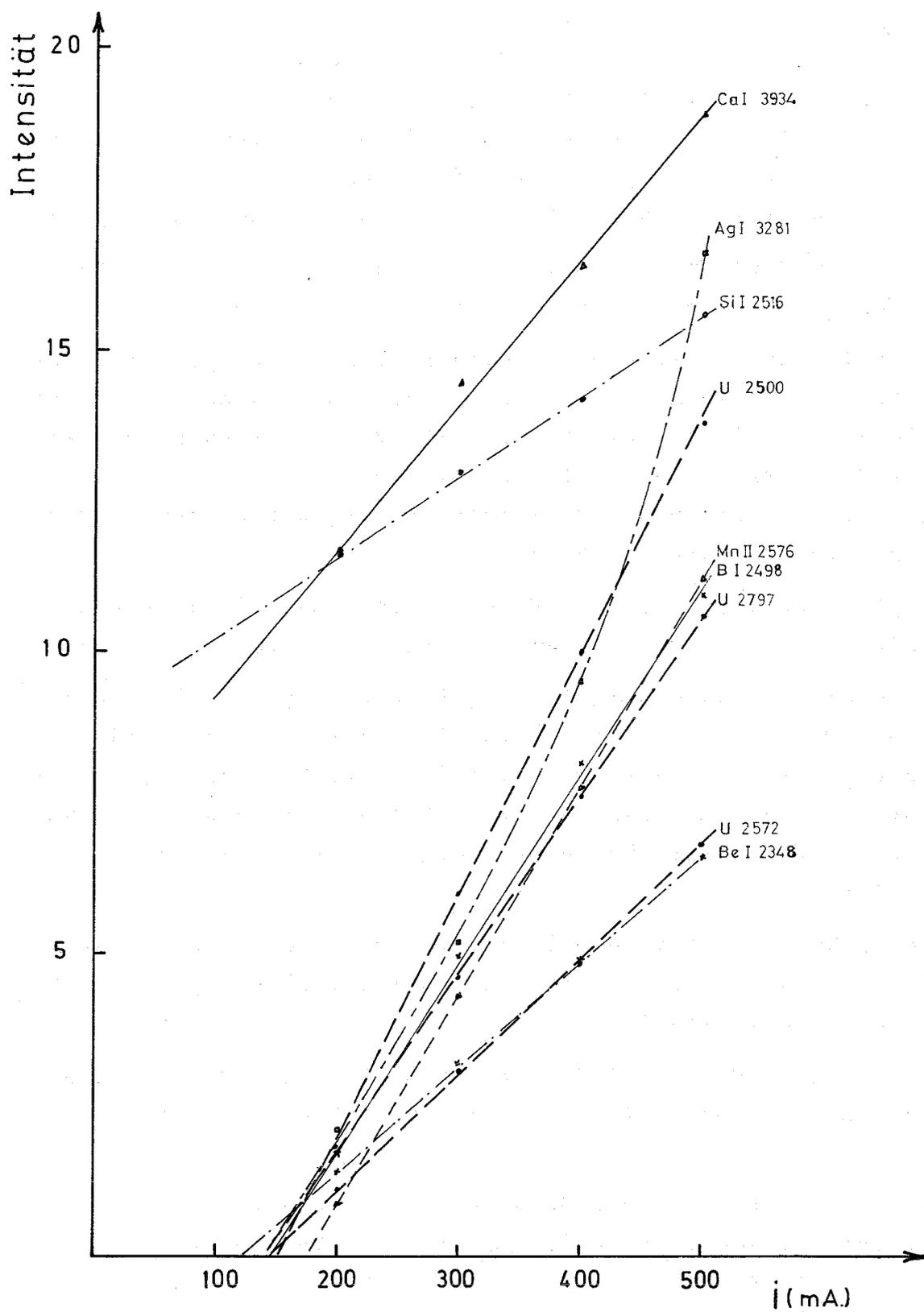


Abb.11: Linienintensität in Abhängigkeit von der Stromstärke

6. Abtragung des Kathodenmaterials

Bei der Untersuchung von Glimmentladungen war beobachtet worden, daß neben den Linien des Entladungsgases auch die Linien des Kathodenmaterials auftreten. Das bedeutet, daß während der Entladung ein Teil des Kathodenmaterials ins Plasma zerstäubt wird. Aufgrund dieser Tatsache erkannte man die Möglichkeit, daß zu untersuchende Material als Kathode in die Glimmentladung einzubringen (25-32).

Bei der Kathodenzerstäubung in einer Glimmentladung sind folgende Gesetzmäßigkeiten beobachtet worden:

1. Die zerstäubten Teilchen fliegen nach allen Richtungen. Ihre Verteilung im Raum ist aber durch das Kosinns-gesetz bedingt: "Die Wahrscheinlichkeit der Zerstäubung in Richtung des Winkels β ist direkt proportional $1/\cos\beta$ ".
(β = Winkel zwischen der Normalen zur Kathodenfläche und der Dispersionsrichtung) (35,36)
2. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die zerstäubten Teilchen als neutrale Atome die Oberfläche verlassen (21).
3. Bei Erhöhung des Gasdruckes und Verminderung des Kathodenfalls erhält die Bewegung der zerstäubten Teilchen immer mehr den Charakter einer Diffusionsbewegung (22). Mit zunehmendem Gasdruck kehren immer mehr der zerstäubten Teilchen zur Kathode zurück, Hippel (21) behauptet, daß dieser Anteil mehr als 90% beträgt.
4. Die Kathodenzerstäubung nimmt mit wachsendem Atomgewicht des Entladungsgases zu, wie anhand unseres Vergleiches zwischen He und Ar erwiesen ist.
5. Bei anomaler Glimmentladung ist die Menge des zerstäubten Materials dem Kathodenfall bzw. der Stromstärke proportional (Abb. 11).
6. Für die Zerstäubung der Metalle wird in der Literatur (37) folgende Reihenfolge angegeben: Cd, Ag, Cu, Au, Bi, Ni, Sb, Pb, Sn, Pt, Fe, W, Zn, in der gleichen Reihenfolge der abnehmenden Zerstäubbarkeit.
7. Beimischungen haben großen Einfluß auf die Zerstäubbarkeit eines Metalles.
8. Parallel mit der Kathodenzerstäubung können chemische Reaktionen auf der Oberfläche der Kathode auftreten.

Anhand dieser experimentellen Beobachtungen sind mehrere Zerstäubungstheorien vorgeschlagen worden (38,39):

1. Verdampfungstheorie
2. Chemischer Prozess
3. Impulsübertragungstheorie
4. Mischtheorie - Ionenaufprallimpulsübertragung (38-40)

Von diesen Theorien kommen die zwei letzten unseren Ergebnissen am nächsten. Nach der Impulstheorie (41) werden die Kathodenatome durch Aufprall der positiven Ionen zerstäubt. Das aufprallende Ion gibt dem Gitteratom eine maximale Energie ΔE_{\max} , die sich aus den Gesetzen der elastischen Stöße ableiten läßt.

$$\Delta E_{\max} = E_1 \frac{4mM}{(m+M)^2} \quad (11)$$

Falls die übergebene Energie ΔE_{\max} größer als die Bindungsenergie E_b des Atoms im Kristallgitter ist, wird das Atom mit einer Energie

$$E = 1/2 |\Delta E_{\max} - E_b| \quad (12)$$

aus dem Gitter herausgelöst. Durch Berücksichtigung der schon diskutierten Zusammenhänge zwischen der Energie der positiven Ionen und den Entladungsparametern, sollte man eine Abhängigkeit der zerstäubten Menge $Z(L, p, t)$ von den Entladungsparametern erwarten können, was mit den Ergebnissen der Abbildungen 9, 10 und 11 übereinstimmt. Landsberg (42) fand, daß $Z(L, p, t)$ proportional L^2 ist. Maierhoffer (32) fand folgende Funktion:

$$Z(L, p, t) = \text{Const.} \left(\frac{L^2 t}{p} \right) \quad (13)$$

Hier sind: L = die Leistung
 p = der Gasdruck
 t = die Entladungszeit

Unsere Ergebnisse bestätigen die Abhängigkeit von L und t .

Die Abhängigkeit von p gemäß Gleichung 13 sollte aber erst für höhere Drucke gültig sein, da nach dem Entladungsmechanismus Z als Funktion von p ein Maximum aufweist. Siehe Abbildung 10.

Nach der Mischtheorie (40) würde das aufprallende Ion der Kathode die Energie $E = E_k + E_i$ abgeben (E_k und E_i = kinetische- bzw. Ionisierungsenergie des Ions). Diese abgegebene Energie E wird in drei Teile aufgeteilt: E_1 = Erwärmung der Kathode, E_2 = Elektronenauslösung, E_3 = kinetische Energie des neutralen Atoms.

Die Wärmeenergie E_1 verteilt sich wegen der Wärmeleitfähigkeit des Kathodenmaterials auf einem Oberflächenelement ΔF und erzeugt eine mittlere Temperatur \bar{T} . Durch wiederholten Aufprall positiver Ionen wird die örtliche Temperatur T solange steigen, bis eine lokale Verdampfung des Materials stattfindet. Diese Theorie ergibt eine Funktion:

$$Z(i, t, T) = \text{Const. } i \cdot (t/\bar{T}) \exp(\text{Const.}/\bar{T}) \quad (14)$$

i = Stromstärke

t = Zeit

\bar{T} = mittlere Temperatur des Kathodenmaterials

(\bar{T} ist p proportional)

Unsere Kurven 9, 10 und 11 zeigen eine gute qualitative Übereinstimmung mit dieser Funktion.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Zerstäubbarkeit eines Materials von seiner Sublimationswärme, seiner Austrittsarbeit für Elektronen, seiner Wärmeleitfähigkeit und von seiner Gitterstruktur abhängig sein wird.

7. Vorbereitung der Proben

Unsere keramischen Uranoxide haben eine Reihe von Eigenschaften, die genau das Gegenteil der Eigenschaften eines gut zerstäubbaren Materials sind, unter anderem: schlechte thermische und elektrische Leitfähigkeit und hohe Sublimationswärme.

Wir haben trotzdem zunächst die Möglichkeit untersucht UO_2 ohne Mischung direkt als Pellet zu benutzen. Der Verlauf der Entladung in diesem Fall ist aber sehr unregelmäßig. Es treten immer wieder funkenartige elektrische Übergänge auf, die sich folgendermaßen erklären lassen (52): Die auf die Kathodenfläche aufprallenden positiven Ionen werden von der elektrisch nichtleitenden UO_2 -Schicht nicht

neutralisiert. Allmählich konzentrieren sich diese positiven Ionen auf der UO_2 -Oberfläche und bauen eine Potentialdifferenz zwischen Oberfläche der UO_2 -Schicht und der darunter liegenden negativen Kathode auf. Wird diese Spannung groß genug, daß Elektronen von der unteren Schicht durch das nicht leitende Gitter in die Oberfläche der UO_2 -Schicht kommen können, gibt es eine Funkenentladung (Kurzschluß). Die Oberfläche des UO_2 ist nach der Entladung von Kratern bedeckt (siehe Abbildung 14). Außerdem treten manchmal Risse in der UO_2 -Oberfläche als Folge thermischer Spannungen auf.

Um unsere Proben thermisch und elektrisch leitfähig zu machen, haben wir das UO_2 mit Kupferpulver gemischt. Die Konzentration des UO_2 in der Mischung variierte zwischen 1,0 und 70%. Am Anfang versuchten wir homogene Preßlinge der Mischung herzustellen. Die Preßlinge waren 5 - 10 g schwer. Um gute mechanische Festigkeit und gute Leitfähigkeit der Proben zu erreichen, und da später die Menge des zu untersuchenden Materials begrenzt sein kann, lagen die Mischungsverhältnisse UO_2/Cu in diesen Preßlingen sehr niedrig. ($\sim 10/90$)

Preßt man aber die Mischung direkt in einen Behälter ein, dann kann man teilweise auf die mechanische Festigkeit verzichten und benötigt außerdem geringere Mengen an Mischung. In diesem Fall wird die günstigste Mischung vom Verhalten der Probe bei der Entladung abhängen: Zerstäubbarkeit, Uniformität der Zerstäubung, Stabilität der Entladung und Intensität des Uranspektrums. Mit 30% Kupfer in der Mischung haben wir die besten Ergebnisse erzielt.

In allen unseren Experimenten bildete die gepreßte Mischung den Boden der Hohlkathoden. Diese Anordnung ist durch die Tatsache gerechtfertigt, daß in der Hohlkathode die Zerstäubung im Boden und in den unteren Teilen der Wandungen bevorzugt stattfindet. Solche Verteilung der Zerstäubung steht in direktem Zusammenhang mit der von Lompe und Seeliger gefundenen Verteilung der Stromstärke entlang der Achse der Hohlkathode.

Probenform:

.....

Zunächst sind anhand von Vorversuchen verschiedene Probenformen auf ihre Brauchbarkeit untersucht worden.

Homogene Preßlinge: 5 - 10 g Mischung UO_2 /Kupfer (1,0 - 10% UO_2) sind unter Vakuum auf 9 To/cm^2 gepreßt worden. Diese Preßlinge erzeugen eine sehr gute Entladung und ausgezeichnete Zerstäubbarkeit, erwiesen sich aber als absolut ungeeignet für die UO_2 -Untersuchung, da unter den benutzten UO_2 /Kupfer-Verhältnissen das Uranspektrum kaum sichtbar ist. Außerdem treten im Spektrum starke N_2 -Banden auf, die offensichtlich auf ungenügende Vakuumdichte des Preßlings oder auf im Preßling enthaltene Luft zurückzuführen sind.

Kupfertiegel (Abbildung 12): Wir haben Kupfertiegel als Hohlkathode verwendet, in deren Boden 30 - 50 mg UO_2 /Kupfer-Mischung (30% Cu) eingepreßt worden waren.

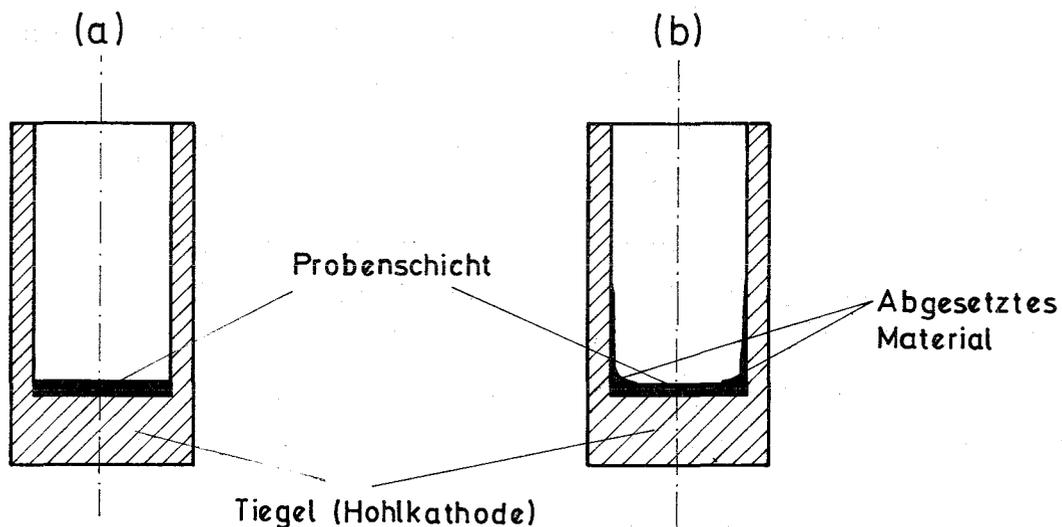


Abb.12: Tiegel mit eingepresster Mischung
a) vor und b) nach der Entladung

Die Entladung verläuft unter diesen Bedingungen sehr stabil. Die N_2 -Banden entfallen. Das Uranspektrum ist aber sehr schwach.

Beobachtungen des Tiegels nach der Entladung zeigen, daß der Boden mit elektrolytischem Kupfer bedeckt ist. Die abgesetzte Kupferschicht baut am Rande einen Ring auf und nimmt in Richtung des Zentrums ab.

Ein Fahrspektrogramm zeigt eine monotone Abnahme der Intensität der Uranlinien mit wachsender Entladungszeit. Das bedeutet, daß die Probenoberfläche am Anfang der Entladung angegriffen wird. Im Verlauf der Entladung wird aber die Oberfläche allmählich mit Kupfer bedeckt, dadurch wird weiteres Abtragen der Probe verhindert. Wir erklären dieses Phänomen auf folgende Weise: Am Anfang der Entladung werden Probenschicht und Kupfer-Wandungen angegriffen. Die große Zerstäubbarkeit des Kupfers im Vergleich mit der der UO_2 /Kupfer-Mischung verursacht aber eine sehr schnelle Zunahme der Konzentration der Kupfer-Teilchen im Raumvolumen an den unteren Teilen der Wandungen, während die Konzentration der zerstäubten Teilchen im Raumvolumen des Bodens (Probe) sehr klein ist. Die wachsenden Konzentrationsunterschiede verursachen Diffusion von Atomen in der Richtung der kleinen Konzentrationen (22), d.h. Diffusion von Kupfer-Atomen in das Raumvolumen der Probenoberfläche. Unter den auf die Oberfläche der Probe zurückkehrenden Teilchen (38) sind allmählich mehr Kupfer-Atome bis sie eine Schicht auf der Probe bilden, die den weiteren Angriff der Probe selbst verhindert.

Materialien mit sehr guter Zerstäubbarkeit erweisen sich also ungeeignet als Hohlkathoden-Tiegel, wenn schlecht zerstäubbare Materialien angeregt werden sollen. Man muß also bei der Wahl des Hohlkathodenmaterials die Eigenschaften der Analysenproben berücksichtigen.

Wir haben deswegen versucht, Graphittiegel als Hohlkathode einzusetzen. Das Einpressen der Mischung in den Boden des C-Tiegels ist aber wegen der geringeren mechanischen Belastbarkeit des Graphits sehr schwierig.

Nach diesen fehlgeschlagenen Vorversuchen sind wir zu unserer endgültigen Probenform gekommen.

Eine Kupfermatrix, in der die Probemischung gepreßt wird (Abb. 13). Bei dieser Form der Probe wird die Mischung in eine Vertiefung einer Kupferscheibe eingepreßt. Um die bestmögliche mechanische Bindung zwischen Kupferscheibe und Probenmischung zu erreichen, haben wir unter der UO_2 /Kupfer-Schicht zunächst ca. 50 mg Kupfer-Pulver mit $\sim 1,8 \text{ To/cm}^2$ eingepreßt. Darauf haben wir $\sim 20 \text{ mg } UO_2$ /Kupfer-Mischung ($\sim 14 \text{ mg } UO_2$) mit $\sim 18 \text{ To/cm}^2$ gepreßt (Abbildung 13). Mit dieser Anordnung erreicht man außerdem eine bessere Wärme- und Elektrischleitfähigkeit. Die gepreßte Mischung bildet den Boden der Hohlkathode,

als deren Wandung wir ein Graphitröhrchen verwenden. Wir haben so eine schöne, saubere und einfach zu präparierende Form erreicht. Die Menge des eingesetzten Materials ist sehr klein und wird weitestgehend ausgenutzt. Außerdem kann man bei wiederholter Anregung einer Probe jedesmal neue, nicht kontaminierte Wandungen benutzen, was die Wiederholung der Analyse ermöglicht.

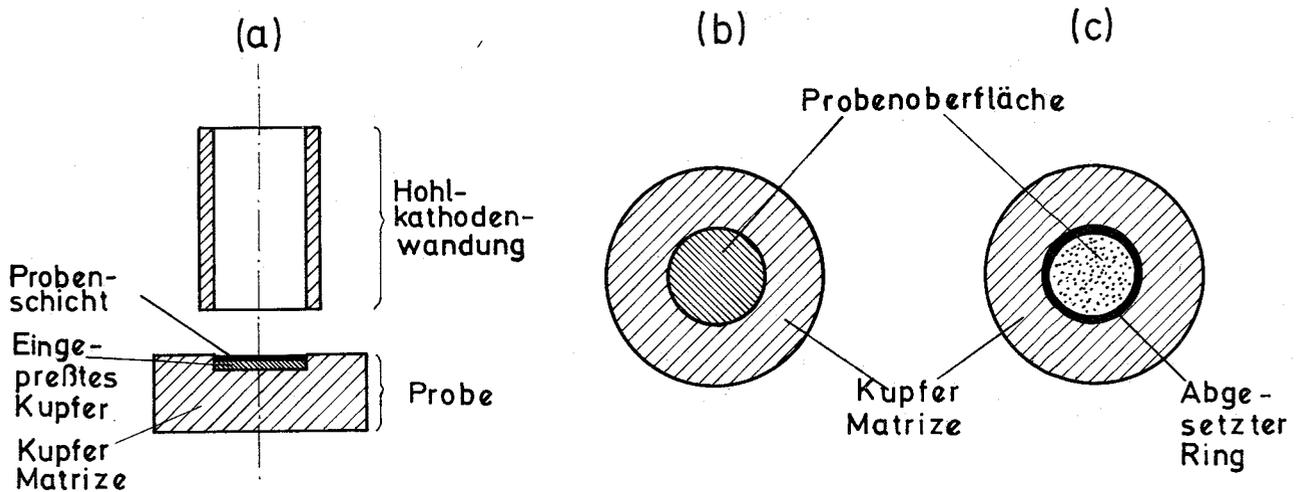


Abb. 13: a) Kupfermatrize mit eingepreßter Mischung als Boden der Hohlkathode
b) Probenoberfläche vor der Entladung
c) Probenoberfläche nach der Entladung

Die Hohlkathodenentladung verläuft mit dieser Probenform sehr ruhig, ab und zu treten Schwankungen auf, die wahrscheinlich auf eine etwas rauhe Oberfläche der Graphitröhrchen zurückzuführen sind. Wir haben auch Ni-Röhrchen als Wandungen für die Hohlkathode benutzt. Mit ihnen erhalten wir die stabilste Entladung und die gleichmäßigste Abtragung der Oberflächen der Proben. Bei der Ausführung der Analysen haben wir allerdings C-Röhrchen benutzen müssen, da das vorhandene Nickel-Material nicht sauber genug war. In der Abbildung 13 wird der Zustand der Probenfläche vor und nach der Entladung dargestellt. Die Abbildung 14 zeigt das Aussehen der Oberflächen drei verschiedener Proben,

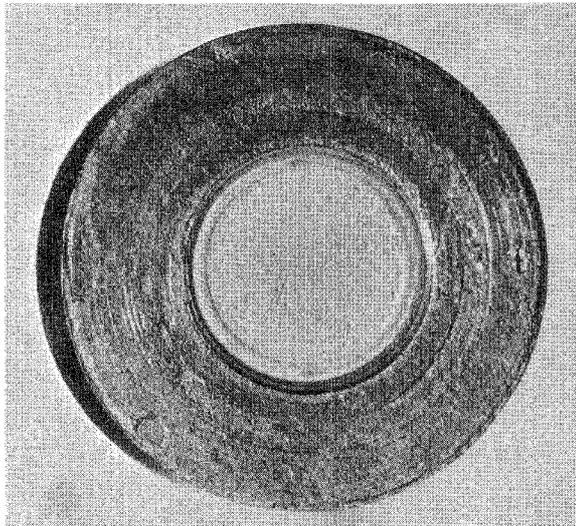
eine aus reinem elektrolytischem Kupfer, eine aus UO_2 und eine aus UO_2 /Kupfer-Mischung vor und nach der Entladung.

Am Rande der Probenoberfläche bildet sich ein mehr oder weniger dicker Ring aus abgesetztem Material. Auf ihm liegt Uranoxid, welches verschmolzen aussieht. Im Fall von Ni-Wandungen ist der Ring mit metallischem Ni bedeckt. Im Fall von C-Wandungen dagegen sieht man eine ziemlich unregelmäßige C-Schicht, die sich leicht entfernen läßt. Die Grenze zwischen diesem Ring und der abgetragenen Oberfläche ist in beiden Fällen ziemlich scharf.

Eine mikroskopische Untersuchung der abgetragenen Oberfläche zeigte eine etwas verstärkte Abtragung im Zentrum der Probe. Die Oberfläche erweckt den Eindruck einer Abtragung, die von der Korngröße und der Zusammensetzung der Mischung abhängig ist. Die Kupfer-Beimischungen sehen stärker abgetragen aus als das UO_2 . Außerdem zeigen die Cu-Körner ein verschmolzenes Aussehen.

Unter den benutzten Arbeitsbedingungen sind folgende Mengen abgetragen worden:

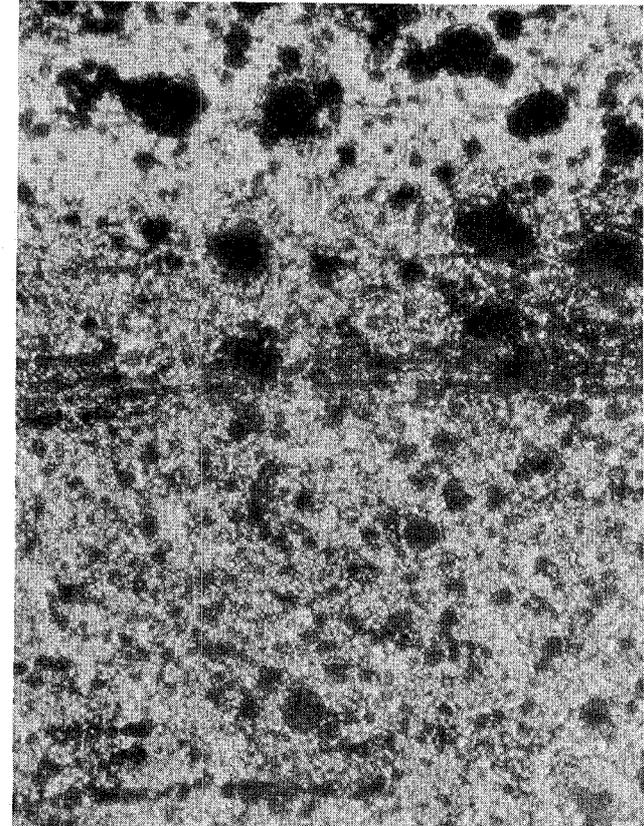
	90 sec	180 sec	270 sec
Cu	---	~1,20 mg	---
(UO_2 /Cu)	~0,20 mg	~0,50 mg	~0,70 mg
Fe	---	~0,30 mg	---



I
5 x vergrößert



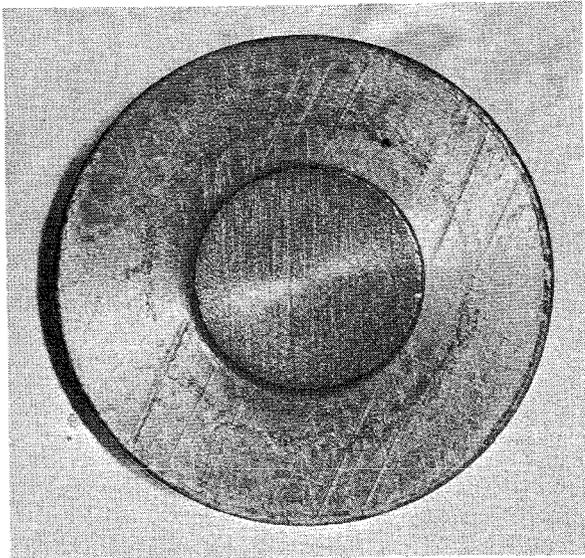
II
50 x vergrößert



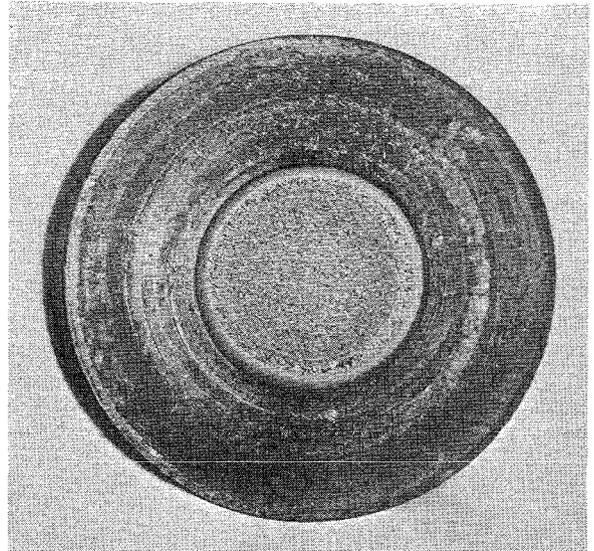
III
200 x vergrößert

Abb. 14 a Aussehen der Oberfläche (bzw. Teilabschnitte) des eingepreßten elektrolytischen Kupfers nach der Entladung.

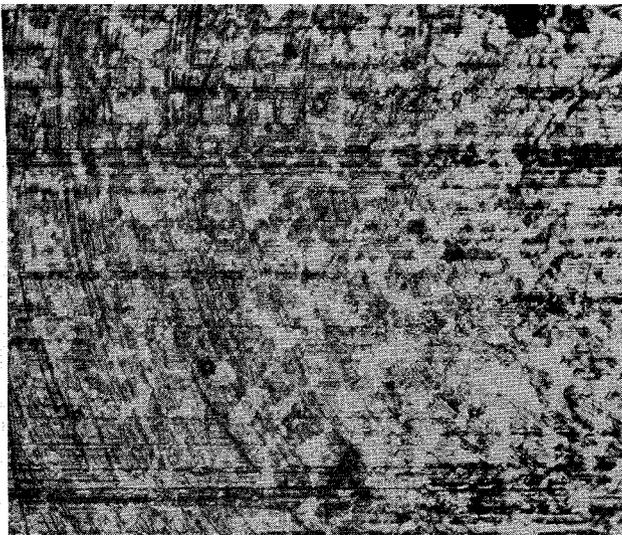
In den folgenden Abbildungen 14 b und 14 c sind die Oberflächen der Proben UO_2 und UO_2/Cu vor und nach der Entladung gezeigt.



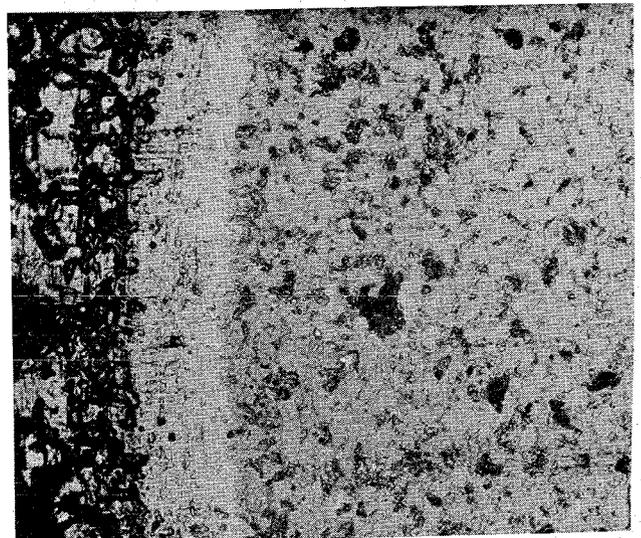
I (5x vergrößert)



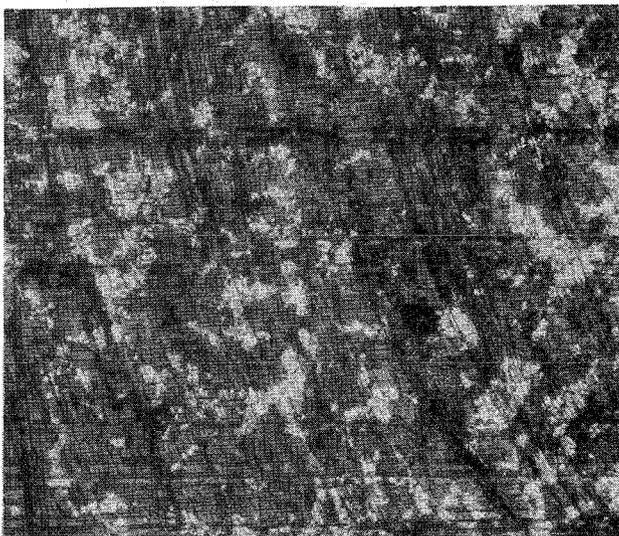
IV (5x vergrößert)



II (100x vergrößert)



V (100x vergrößert)

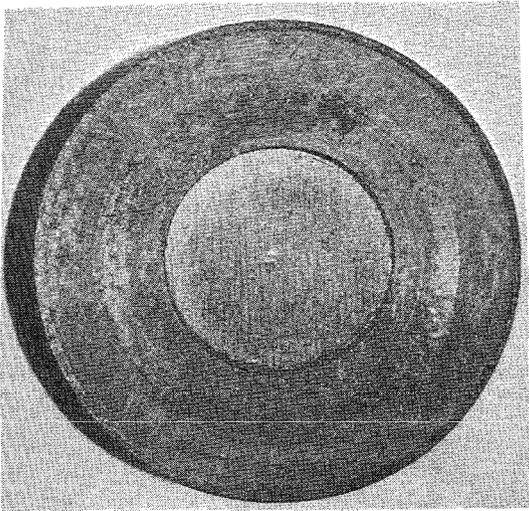


III (200x vergrößert)

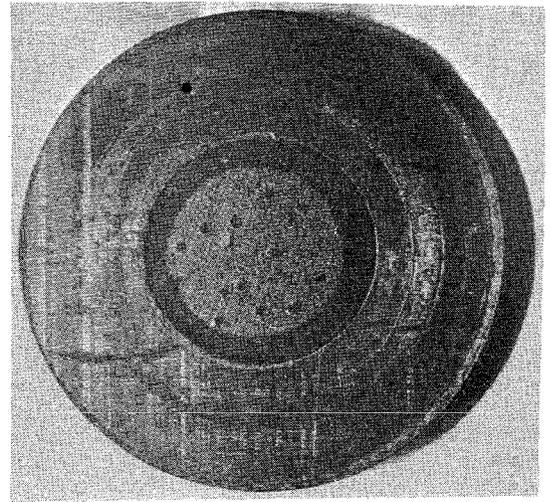


VI (1000x vergrößert)

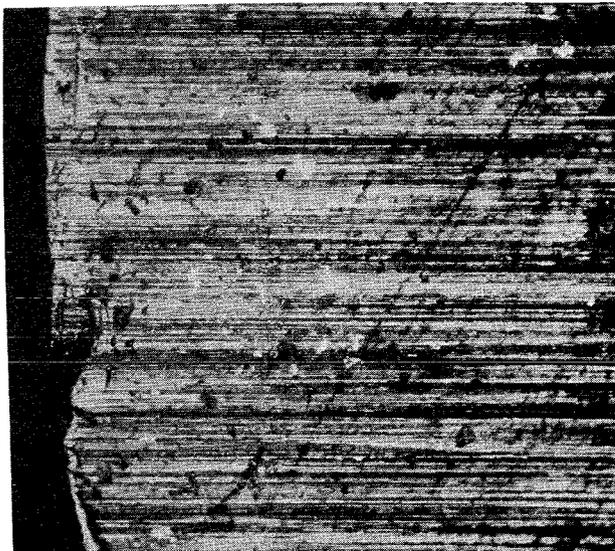
Abb 14 b Aussehen der Oberfläche (bzw. Teilabschnitte) der Probe UO_2/Cu vor - I, II, III und nach der Entladung - IV, V, VI.



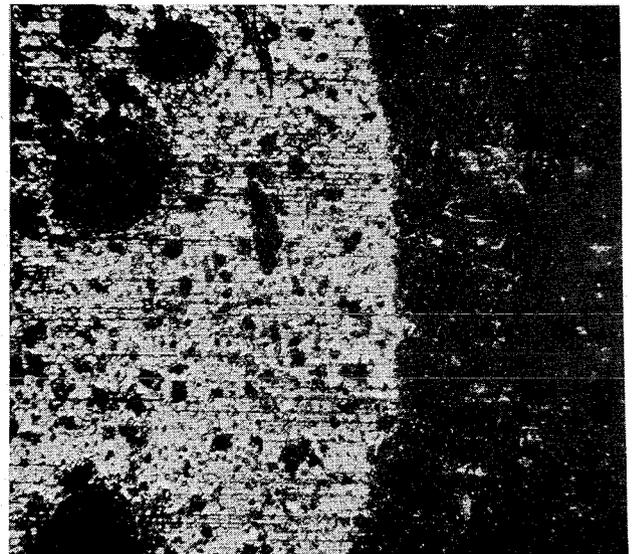
I (5x vergrößert)



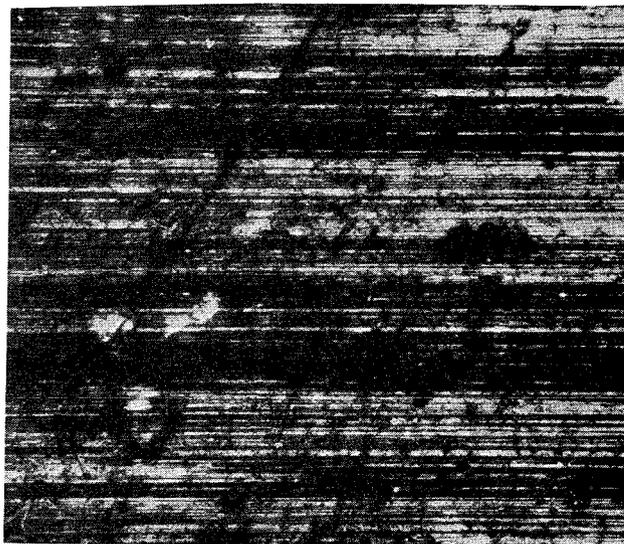
IV (5x vergrößert)



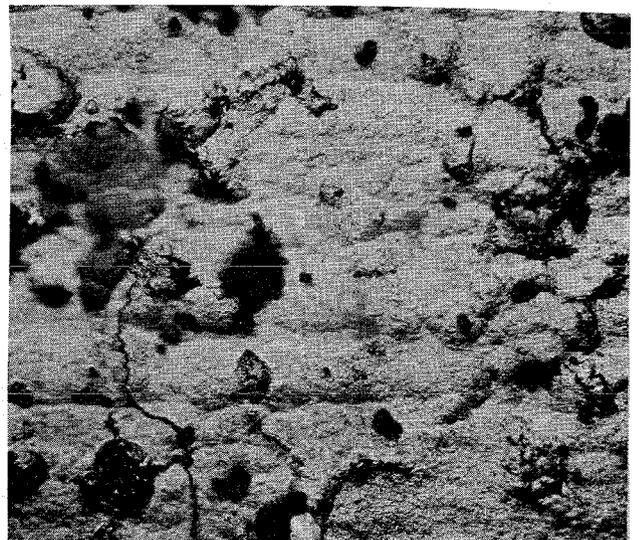
II (100x vergrößert)



V (100x vergrößert)



III (200x vergrößert)



VI (1000x vergrößert)

Abb. 14 c Aussehen der Oberfläche (bzw Teilabschnitte) der Probe UO_2 vor - I, II, III und nach der Entladung - IV, V, VI.

III. ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT DER HOHLKATHODE

Im Folgenden sollen die analytischen Möglichkeiten der Hohlkathode am Beispiel der Spurenanalyse in keramischen Stoffen untersucht werden. Die Ermittlung der Nachweisgrenzen für Spuren und die Reproduzierbarkeit der Messung sollen dabei als Kriterien dienen.

1. Ansätze zur analytischen Anwendung der Emissionsspektroskopie

Die analytische Anwendung der Emissionsspektroskopie beruht auf der durch die Gleichung (1) gegebenen Abhängigkeit der Strahlungsintensität $I(\nu)$ einer bestimmten Linie eines Elements von der Konzentration C dieses Elements in der untersuchten Probe.

In Abbildung 15 wird der Verlauf der Linienintensität als Funktion der Konzentration des strahlenden Elements dargestellt.

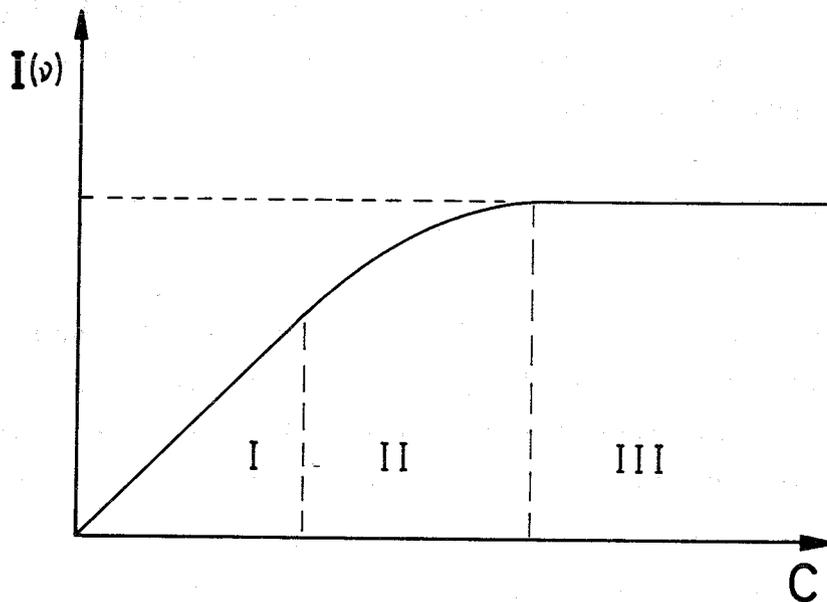


Abb. 15: Die Funktion $I(\nu)^n = KC$
einer Gasentladung

Diese Kurve läßt sich in drei Gebiete aufteilen: Gebiet I: Die Linienintensität wächst direkt proportional mit der Konzentration. In diesem Gebiet ist $\eta = 1$ und es entspricht gewöhnlich dem Gebiet der Spurenbestimmung. Gebiet II: Mit wachsender Konzentration des Elementes im Plasma beginnen Störeffekte aufzutreten. Die Selbstabsorption der Strahlung in der Lichtquelle macht sich allmählich als Erniedrigung der spezifischen Strahlungsintensität der Linien merkbar. Gebiet III: Die Konzentration des Elements ist so groß geworden, daß die Strahlung ihre maximale Intensität erreicht hat. Diese maximale Intensität entspricht der Strahlungsintensität für diese Wellenlänge eines schwarzen Körpers, der dieselbe Temperatur wie der Strahler hat.

Die Neigung der Kurve ($1/\eta$) muß also zwischen 0 (Gebiet II) und 1 (Gebiet I) liegen (44). Experimentell werden aber auch Werte $\eta < 1$ gefunden, für die es keine einfache Erklärung gibt.

Die Gebiete I und II erfassen den Bereich der quantitativen Analyse. Die Breite dieses Bereiches ist unter anderem von der Art der Lichtquelle abhängig. Wegen der Eigenschaften der Hohlkathodenentladung ist zu erwarten, daß der analytische Bereich in dieser Lichtquelle beträchtlich vergrößert wird.

a.) Analytisches Signal

Als analytische Signale für die Spurenbestimmung werden die Strahlungsintensitäten derjenigen Linien eines Elementes genommen, die als letzte bei abnehmender Konzentration des Elementes aus dem Spektrum verschwinden. Diese Linien werden "Raies Ultimes" (letzte Linien) genannt.

In der Literatur (45) werden die Hauptnachweislinien jedes Elementes angegeben. Die Auswahl dieser Nachweislinien kann aber in Abhängigkeit von der Natur der Probe, der Lichtquelle, der Entladungsbedingungen und der Kompliziertheit des Spektrums ziemlich unterschiedlich sein.

Die Strahlungsintensität der Linien wird nie absolut, sondern relativ gemessen. Gerlach (46) hat durch die Einführung der "Homologen Linienpaare" für das analytische Signal den entscheidenden Impuls für die analytische Anwendung der Emissionsspektroskopie gegeben. Nach dieser Methode wird die Strahlungsintensität der Nachweis-

linie I_L relativ zur Strahlungsintensität einer Bezugslinie I_R gemessen. Die beiden Linien müssen ein "homologes Paar" bilden, d.h., ihre Intensitätsverhältnisse (I_L/I_R) müssen bei Veränderung der Entladungsbedingungen unverändert bleiben. In der Praxis ist dieses aber nicht völlig erreichbar (47, 48). Das Eintreten anderer teilweise größerer Schwankungen bei den analytischen Verfahren erlaubt aber einen gewissen Spielraum bei der Auswahl der Bezugslinien. Gewöhnlich werden als Bezugslinien, Linien eines zugefügten Elementes, eines inneren Standards, oder aus dem Matrixmaterial stammende Linien ausgewählt. Wir nehmen in unserem Verfahren Uranlinien (Matrix) als Bezugslinien für diese Messungen, was durch die Einführung des Probematerials in den Entladungsraum der Hohlkathode möglich ist. Die Eichgleichung des Verfahrens wird dann:

$$C = C_0 (I_L/I_R)^\eta \quad (15)$$

wobei C_0 die Konzentration ist für die $I_L = I_R$ gilt.

Das Nachweissignal (I_L/I_R) ist aber kein absolutes Nachweissignal, da I_R beliebig ausgewählt werden kann.

Das wirkliche Nachweissignal ist eher die relative Intensität (I_L/I_U), wobei die Nachweislinie I_L auf die darunterliegende Untergrundstrahlung I_U bezogen wird. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, die Gleichung 6 in folgende Gleichung umzuwandeln:

$$C = C_U (I_L/I_U)^\eta \quad (16)$$

mit:

$$C_U = (I_U/I_R)^\eta C_0 \quad (17)$$

Die Konstante C_U ist die Konzentration bei der $I_L = I_U$ wird. Sie ist eine charakteristische Größe des analytischen Verfahrens.

Kaiser (49) hat sogar empfohlen die Analysenlinien in Bezug auf den Untergrund zu messen. In unserem Fall ist aber wegen der besonderen Entladungscharakteristiken der Hohlkathode der Untergrund sehr schwach. Deshalb messen wir relativ zu einer Uranlinie. Die Eichgleichung 15 läßt sich einfacher in logarithmischer Form darstellen. Es hat sich die Nomenklatur $Y = \lg I$ eingebürgert, mit welcher die Gleichung 15 die Form der gewöhnlichen Eichgleichung annimmt:

$$\lg C = \lg C_0 + \eta \Delta Y_{L,R} \quad (18)$$

Hier ist: $\Delta Y_{L,R} = \lg(I_L/I_R)$

Die anderen Faktoren in der Gleichung sind schon definiert worden.

Der Faktor C_0 bzw. C_U ist abhängig vom Spektrographen und von der Lichtquelle. Diese Abhängigkeit beeinflusst die Nachweisgrenze. Wir werden deshalb die Eigenschaften des Spektrographen näher diskutieren:

b.) Zerlegung des Spektrums durch den Spektrographen

Die drei wesentlichen Teile eines Spektrographen sind (50, 51):

1. Der Eintrittsspalt, dessen Bild durch das optische System als Strahlung verschiedener Wellenlängen auf der Photoplatte abgebildet wird.
2. Das optische System (Linsen oder Spiegel) sorgt für die guten Abbildungsverhältnisse der Strahlung.
3. Das Dispersionssystem (Gitter oder Prisma) zerlegt die auftretende Strahlung nach ihren Wellenlängen.

Die Eigenschaften und Anordnung dieser Teile bestimmen die für den Spektrographen maßgebenden Größen.

Das Auflösungsvermögen R: Das Auflösungsvermögen ist eine Eigenschaft des Dispersionssystems und gibt die Fähigkeit des Spektrographen wieder, zwei benachbarte Linien getrennt abzubilden. R ist definiert:

$$R = (\lambda/\Delta\lambda) \quad (19)$$

$\Delta\lambda$ = kleinster meßbarer Wellenlängenunterschied bei der Wellenlänge λ .

Für das Gitter gilt:

$$R = kN \quad (20)$$

wobei k = die Ordnung des Spektrums angibt und N die Zahl der beleuchteten Striche ist $| (N = W_0/b)$ mit W_0 = ausgeleuchtete Breite des Gitters, b = Gitterkonstante (Striche/mm) |

Die Dispersion: Sie gibt die Verteilung der Wellenlängen beim Austritt aus dem Dispersionssystem (Winkeldispersion) bzw. auf der Photoplatte (lineare Dispersion) wieder.

Die Winkeldispersion $(d\varphi/d\lambda)$ hängt nur vom Dispersionssystem, die lineare Dispersion $(dX/d\lambda)$ vom Dispersionssystem und der Kamerabrennweite f_2 ab. Es gilt die Beziehung (50):

$$(dX/d\lambda) = f_2 (d\varphi/d\lambda) \frac{1}{\cos \varepsilon} \quad (21)$$

$d\varphi$ und dX sind die von der Wellenlängendifferenz $(d\lambda)$ bedingten Unterschiede des Austrittswinkels aus dem Dispersionssystem bzw. der Position auf der Photoplatte.

f_2 ist die Kamerabrennweite. ε ist der Winkel zwischen der Normalen zur Photoplatte und der Lichtbündelachse.

Für das Gitter gilt die Gleichung (52):

$$(d\varphi/d\lambda) = (k/b) \frac{1}{\cos \varphi} \quad (22)$$

φ ist der Austrittswinkel aus dem Dispersionssystem. k und b sind die Ordnung des Spektrums bzw. die Gitterkonstante.

Die Dichte-Durchlässigkeit DD (50): ist die bei dem photographischen Verfahren maßgebende Größe für die Leistungsfähigkeit eines Spektrographen in Bezug auf die Lichtintensität.

$$DD = \frac{\text{(Strahlungsstärke auf der Platte)}}{\text{(Strahlungsdichte der Lichtquelle)}}$$

Hier müssen wir definieren:

B = Strahlungsdichte der Lichtquelle (Watt/cm² · Raumwinkel)

\emptyset = Strahlungsfluß (Watt): Strahlungsdichte x Fläche x Raumwinkel

I = Strahlungsstärke (Watt/cm²) = \emptyset /Fläche

Mit diesen Definitionen wird:

$$DD = \tau \frac{W \cdot D_h}{f_2^2} \quad (23)$$

wobei W und D_h die Lichtbündelbreite bzw. Höhe sind, f_2 = Kamerabrennweite und τ = Durchlässigkeit des Spektrographen.

Beim Gitterspektrographen ist W/f_2 das Öffnungsverhältnis in der Dispersionsrichtung.

Die drei diskutierten Größen bedingen die optimalen Eigenschaften eines Spektrographen. Die Dispersion wächst mit der Kamerabrennweite; diese darf jedoch nicht beliebig groß werden, da die Strahlungsstärke der Linie mit wachsendem f_2 abnimmt (Beugungsverbreiterung der Linie). Hat man aber die Möglichkeit größere Lichtbündelquerschnitte zu erreichen, d.h. größere Flächen des Dispersionssystems zu beleuchten, dann kann f_2 weiter wachsen.

Die Gitterspektrographen in der Ebertausstellung schließen einen optimalen Kompromiss zwischen Dispersion und Strahlungsstärke.

c.) Beschreibung unseres Spektrographen

Wir arbeiten mit einem 3,5 m Gitterspektrographen in der Ebert-Ausstellung (53) der Firma RSV, dessen schematische Darstellung in Abbildung 16 zu sehen ist.

Das Gitter 6 liegt im parallelen Strahlengang, der durch den achromatischen Spiegel 10 hergestellt wird. Der sphärische Spiegel mit 3,5 m Brennweite bildet sowohl den Kollimator 5 als auch das Kameraobjektiv 7. Der Eintrittsspalt 4 liegt unter dem dispergierenden Mittel. Die optisch unbenutzten Teile des Spiegels werden mit einer Blende 9 abgedeckt, um Streulicht zu vermeiden. Die wirksame Gitterfläche ist 128x50 mm. Die Beleuchtung des Spektrographen soll homogen entlang des Spaltes sein und die maximale Strahlungsstärke auf den Kollimator ergeben. Diese maximale Strahlungsstärke wird nur dann erreicht, wenn die Kollimatoroberfläche voll mit der Strahlung aus der Spalte ausgeleuchtet wird.

Wegen der vorhandenen Raumverhältnisse haben wir als Abbildungssystem der Lichtquelle auf den Spalt eine Dreilinsenanordnung mit Zwischenabbildung benutzt (siehe Abbildung 16). Die Lichtquelle 1 wird durch die Linse 1a in die Ebene der Linse 1b abgebildet. Das Lichtquellenbild auf der Linse 1b wird seinerseits durch die Spaltlinse 3 auf den Kollimator abgebildet. Zwischen der Linse 1b und 3 steht ein Umlenkprisma 2. Das vom Eintrittsspalt 4 ausgehende divergierende Lichtbündel geht vom Kollimator 5 parallel auf die Gitterfläche 6, wird hier spektral zerlegt und geht als dispergiertes paralleles Lichtbündel durch den Kameraspiegel 7 in die Fokalebene 8, wo es als scharfe Spektrallinien abgebildet wird.

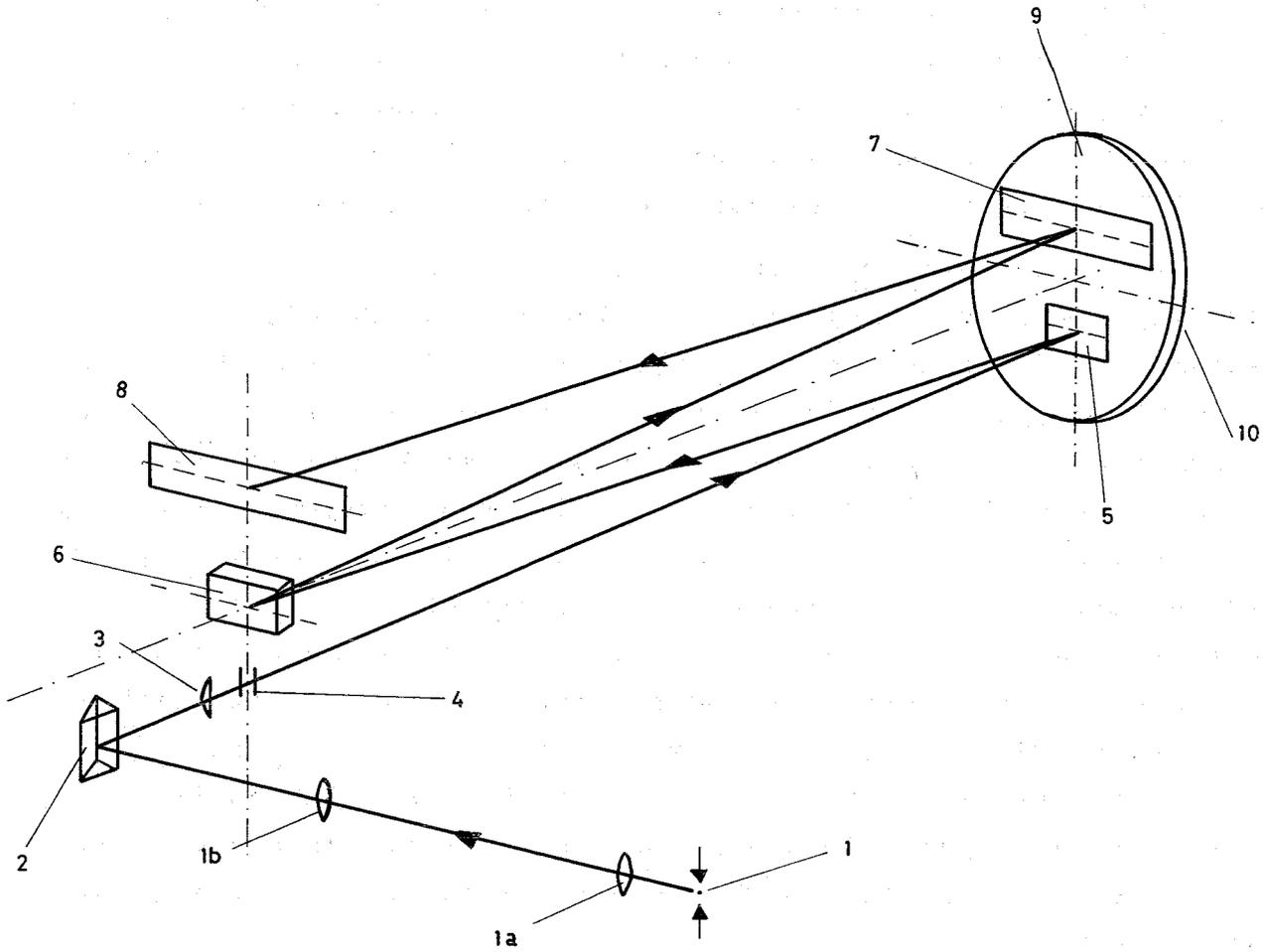


Abb. 16: Schematische Darstellung des
Spektrographen (Ebert-Aufstellung)

Kollimator- und Kamerabrennweite sind gleich, so daß wir eine 1:1-Abbildung haben.

d.) Nachweissignal in Abhängigkeit der Spektrographeneigenschaften

Die Spaltbreite: Bei der Abbildung der Linie auf der Photoplatte können außer dem Effekt der physikalischen Linienbreite $\Delta\lambda_L$ weitere Verbreiterungen der Linien durch den Spektrographen und durch die Photoplatte auftreten. Das erhaltene Linienprofil ist also in den meisten Fällen breiter als das durch die Lichtquelle bedingte.

Die Spektrographenverbreiterung wird vorwiegend (1, 51) von der endlichen Breite des Spaltes S_e und von den Aberrationseffekten (Beugungsverbreiterung, etc.) hervorgerufen. Im Fall hoch auflösender Spektrographen sehr guter Optik sind aber die Aberrationseffekte vernachlässigbar. Die von der Spaltbreite hervorgerufene Verbreiterung wird durch Superposition verschiedener Beugungsbilder des Spaltes verursacht. In diesem Fall wird das Profil von dem vom Spaltbild auf der Kamera erfaßten Winkel φ_o bestimmt. Ist $\varphi_o < (\lambda/W)$, dann nähert sich das Profil dem eines infinitesimal engen Spaltes, d.h., die Linienbreite S_e wird nur vom theoretischen Auflösungsvermögen R_o bestimmt. Wächst φ_o , dann nimmt die Linienbreite S'_e zu bis bei $\varphi_o > 2(\lambda/W)$ das Profil nur von der optisch-geometrischen Breite $|S_e(f_2/f_1)|$ des Spaltbildes abhängig ist. Aus diesen Gründen hat man die mit dem Winkel φ_o verbundene Spaltbreite S_o "Förderliche Spaltbreite" genannt.

$$S_o = f_2 \varphi_o \Rightarrow S_o = \lambda(f_2/W) \quad (24)$$

Für die nicht einfach optisch-geometrisch verbreitete Linie hat man die effektive Linienbreite S_{eff} definiert. Der Einfluß des Spaltes auf die Linienbreite wird: für $S_e > 2S_o \Rightarrow S_{eff}$ nur von S_e bedingt, bzw. für $S_e \ll S_o \Rightarrow S_{eff}$ nur von R_o bedingt.

Es ist nachgewiesen (63), daß die effektive Linienbreite als eine quadratische Summe der verschiedenen Verbreiterungen innerhalb des Prozesses angegeben werden kann:

$$S_{eff} = (S_o^2 + S_e^2 + S_L^2 + S_p^2 + \dots)^{1/2} \quad (25)$$

Hier sind S_o , S_e , S_L , S_p der Reihe nach förderliche, geometrische, physikalische und photographische Linienbreiten.

(Es muß erwähnt werden, daß durch das Verhältnis $S_i = \Delta\lambda_i (dX/d\lambda)$ jeder Linienbreite $\Delta\lambda_i$ eine Breite S_i zugeschrieben werden kann). In der Gleichung 25 können aber die meisten Verbreiterungseffekte im Verhältnis zu S_e und S_L vernachlässigt werden; normalisiert man außerdem auf S_o , dann erhält man:

$$S_{\text{eff}} = (1 + \hat{S}^2 + \hat{R}^2)^{1/2} \quad (26)$$

Hier sind: $\hat{S} = S_e/S_o$; $\hat{R} = (S_L/S_o) = R_o/R_L$

$R_L = \lambda/\Delta\lambda_L$ ist als das von der Lichtquelle bedingte Auflösungsprofil bekannt. \hat{R} ist ein Maß für das Verhältnis zwischen den vom Spektrograph R_o und von der Lichtquelle R_L bedingten Auflösungsvermögen.

Die Gleichung 26 zeigt den wesentlichen Zusammenhang zwischen dem Spektrographen und der Lichtquelle und der Linienbreite.

Kommt durch den Eintrittsspalt in den Spektrographen die Strahlungsdichte B , dann erreicht die Photoplatte den Strahlungsfluß:

$$\phi = \tau B S_e \cdot h_e \frac{WDh}{f^2} \quad (27)$$

mit $S_e \cdot h_e =$ Fläche des Eintrittsspalt. Die anderen Terme sind in der Gleichung 23 definiert worden. Die Strahlungsstärke des Spaltbildes (Linie) auf der Platte wird dann:

$$I = \phi/S_e' h_e' \quad (28)$$

Hier müssen wir aber die Linienstrahlung und die Untergrundstrahlung getrennt berücksichtigen (54).

Bei der Linienstrahlung ist nach Gleichung 1 $B_L = B_o C^{1/\eta}$ und nach der vorigen Überlegung ist $S_e' h_e' = S_{\text{eff}} h_e$, d.h.

$$I_L = \tau B_o C^{1/\eta} \frac{WDh}{f^2} \cdot \frac{S_e}{S_{\text{eff}}} \quad (29)$$

Beim Untergrund muß man eine kontinuierliche Strahlungsdichtefunktion B_λ definieren. Dann wird $B_U = B_\lambda \Delta\lambda_e$, wobei $\Delta\lambda_e$ die von der geometrischen Spaltbreite erfaßte Linienbreite ist. Außerdem ist in diesem Fall $S_e' h_e' = S_e h_e$, d.h.:

$$I_U = \tau B_\lambda \Delta\lambda_e \frac{WDh}{f^2} \quad (30)$$

Unser Nachweissignal wird dann:

$$(I_L/I_U) = C^{1/\eta} \frac{B_o}{B_\lambda} \cdot \frac{1}{\Delta\lambda_e} \cdot \frac{S_e}{S_{eff}} \quad (31)$$

Durch Anwendung der Gleichungen 26 können wir 31 umformen. Auf diese Weise erhalten wir die Gleichung:

$$(I_L/I_U) = C^{1/\eta} \left| \frac{B_o}{\lambda B_\lambda} \cdot \frac{1}{\Delta\lambda} \right| \frac{\hat{R}}{\sqrt{1+S^2+R^2}} \quad (32)$$

Aufgrund dieser Gleichung wird, wie Laqua (55) zeigen konnte, eine optimale Spaltbreite für $S_e \sim 2S_o$ gefunden (bester Kompromiss zwischen DD und Dispersion). Das Nachweissignal nimmt mit R_o zu, bis es bei $\hat{R} \gg 1$ seinen von dem Spektrographen aus gesehen, maximalen Wert erreicht hat.

In Tabelle 1 haben wir die endgültigen Daten unserer Spektrographenanordnung zusammengafßt.

Tabelle 1 Die technischen Daten unseres Spektrographen
3,5 m Gitter-Spektrograph in Ebert-Ausstellung

Kamera- und Kollimatorbrennweite	: 3,5 m
Bausch and Lomb Gitter	: 1.200 Striche/mm
	128 x 50 mm ² beleuchtete Fläche
Öffnungszahl (Beugung)	: 29
Förderliche Spaltbreite	: S_o (3000 Å) $\sim 8,8 \mu\text{m}$.
Geometrische Spaltbreite	: $S_e = 20 \mu\text{m}$
Theoretisches Auflösungsvermögen	: $R_o \sim 1.54 \times 10^5$ (1. Ordnung)
Dispersion	: $\sim 2,2 \text{ Å/mm}$

2. Photographische Registrierung und Auswertung

Wir haben unsere Spektren photographisch aufgenommen. Die photographische Registrierung bietet gegenüber der photoelektrischen den Vorteil eines breiteren Informationsspektrums. Die Platte kann außerdem beliebig wiederholt untersucht werden. Die Nachweisgrenzen bei der photographischen Registrierung können durch geeignete Auswahl der Photoplatten und durch Optimierung der Verarbeitungsmethoden beachtlich verbessert werden (56).

Die zu berücksichtigenden charakteristischen Merkmale bei der Auswahl der Platten sind die Empfindlichkeit, die Körnigkeit und der Kontrast.

Die Empfindlichkeit gibt die Antwort der Platte auf eine Strahlung und ist direkt proportional der Größe der Emulsionskörner. Außerdem hängt die Empfindlichkeit von der Wellenlänge ab. Besonders präparierte Platten für verschiedene Bereiche des Spektrums stehen zur Verfügung.

Die Körnigkeit wird als die Standardabweichung der Schwärzungsmessung angegeben. Bedingt durch die statistische Verteilung der Körner auf der Oberfläche ist diese Standardabweichung umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Anzahl der Emulsionskörner. Diese Anzahl ist ihrerseits umgekehrt proportional der Korngröße, d.h., die Körnigkeit der Platte ist direkt proportional der Korngröße.

Der Kontrast wird als die Neigung der Schwärzungskurve angegeben, bei der die Schwärzung als Funktion des Logarithmus der Intensität dargestellt wird. Er ist ein Maß für die Zunahme der Schwärzung mit zunehmender Strahlungsstärke. Der Kontrast nimmt mit zunehmender Körnigkeit zu.

Also nehmen Empfindlichkeit und Kontrast mit zunehmender Körnigkeit zu, während die Präzision der Messung abnimmt.

Bei der Spurenanalyse ist meistens die Präzision der Messung der entscheidende Faktor, so daß in diesem Fall feinkörnige Platten bevorzugt werden.

Wir haben unsere Spektren auf die Platten Kodak S.P. 1 (57) für den kurzwelligen Bereich 2.200 - 3300 Å und Gewaert 23 D 50 (58) für den langwelligen Bereich 3.800 - 4.600 Å aufgenommen.

In Abbildung 17 ist der Verlauf der Körnigkeit der S.P. 1 Platten in Abhängigkeit der Schwärzung dargestellt. Als Entwickler haben wir KODAK D-19-B für die erste und Gewaert-201 für die zweite Plattenart benutzt. Die Entwicklungszeit betrug 3 min bei 19°C.

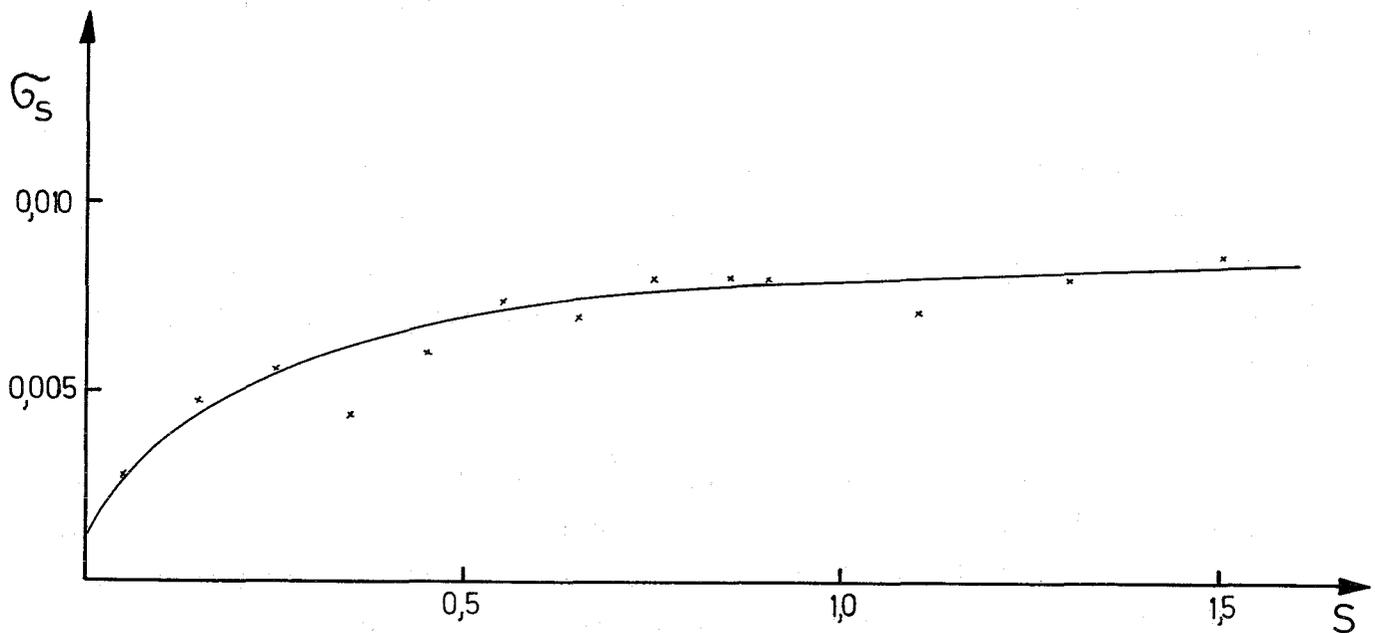


Abb. 17: G_S Körnigkeit der Platte Kodak S.P. 1
(Messfläche $\sim 0,011 \text{ mm}^2$)

Die Schwärzungen S wurden mit dem Jenaer Schnellphotometer gemessen. Eine Photometriespaltfläche von $0,4 \times 11 \text{ mm}^2$ wurde verwendet, was bei 20-facher Vergrößerung einer Meßfläche von $\sim 0,01 \text{ mm}^2$ entspricht.

Berechnung der Strahlungsintensität: Die Auswertung der Photoplatten ist in der Literatur wiederholt diskutiert worden (56, 59).

Gewöhnlich wird im Photometer eine Schwärzung S gemessen, die der Beziehung

$$S = \lg(A_0/A) \quad (33)$$

entspricht. Hier bedeuten A und A_0 die Durchlässigkeiten der Platte an einer belichteten bzw. unbelichteten Stelle.

Die Darstellung der Schwärzung S als Funktion des Logarithmus der Strahlungsintensität ($\lg I = \gamma$) gibt die Schwärzungskurve der Platte für den entsprechenden Wellenlängenbereich. Zur Herstellung unserer Schwärzungskurven benutzten wir eine von Calker und Kasselmann (60) ausgearbeitete Methode, bei der man durch Gebrauch eines Zweistufenfilters mit bekanntem Durchlässigkeitsverhältnis die Kurven aus einer Aufnahme herstellen kann. Abbildung 18 zeigt eine Schwärzungskurve für die Platte Kodak S.P. 1 im Wellenlängenbereich $\sim 2.000 \text{ \AA}$. Man sieht, daß die Schwärzungskurve

$$S = \gamma \lg (I/I_0) \quad (34)$$

eine konstante Neigung γ nur für einen Schwärzungsbereich $\sim 0.2 < S < 1.5$ hat.

Um einen linearen Zusammenhang auch für den unteren Bereich der Schwärzungskurve zu erhalten, wodurch das Arbeiten in diesem Gebiet wesentlich erleichtert wird, benutzt man heute fast immer Schwärzungstransformationen (61). Bis jetzt hat sich die Seidel-Kaiser-Transformation durchgesetzt:

$$P = S - \bar{\kappa} (S - W) \quad (35)$$

mit : $W = \lg(A_0/A - 1)$ und $\bar{\kappa}$ = Transformierungskoeffizient, der experimentell zu ermitteln ist.

Wir haben die Transformierung mit Hilfe des Aristo-Respektra-Rechenbretts durchgeführt.

Mit den transformierten Werten bilden wir die Funktion:

$$P = \gamma_p Y \quad (36)$$

γ_p muß ebenfalls experimentell ermittelt werden.

In Abbildung 18 ist die entsprechende transformierte Schwärzungsfunktion dargestellt.

Mit der Funktion 36 rechnet man aus dem gemessenen $\Delta S_{L,R} = (S_L - S_R)$ Werte über die Gleichung 35, die Nachweissignale $\Delta Y_{L,R}$ aus.

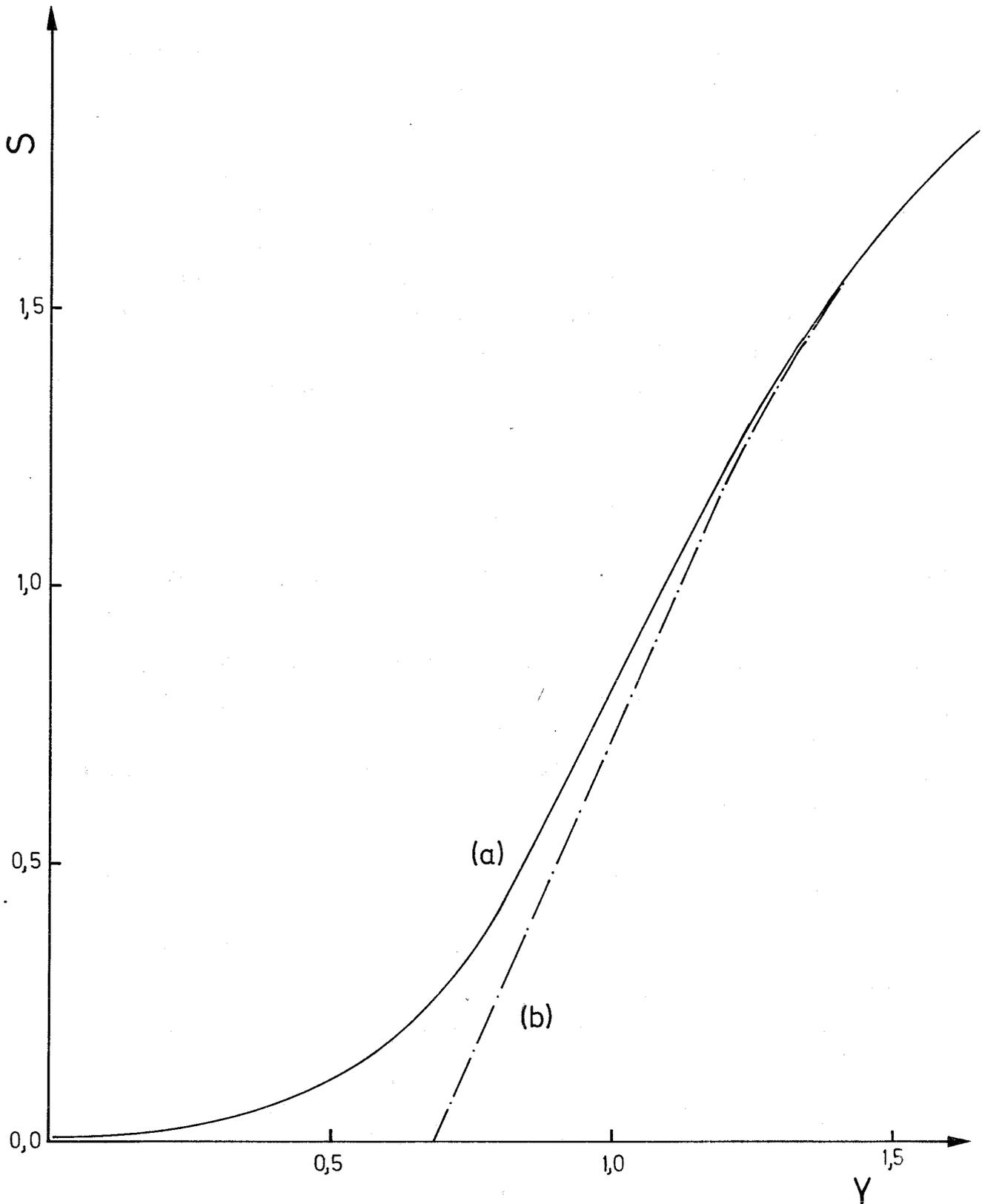


Abb.18: a) Eine Schwärzungskurve

b) Die transformierte Schwärzungskurve

(Platte Kodak SP 1 $\lambda \sim 2900 \text{ \AA}$)

3. Herstellung von Eichproben

Mehrere Methoden sind für die Herstellung von Eichproben bekannt (1). Die auszuwählende Methode hängt von der Natur der Probe, der benutzten Lichtquelle und dem Zweck und Erfordernissen der Untersuchung ab. Wir haben unsere Proben durch mechanische Mischung der feingepulverten Komponenten hergestellt.

Als Ausgangsmaterial haben wir eine Mischung UO_2/Cu + Spurenelemente vorbereitet. Die relative Konzentration der Spuren in dieser Mischung entspricht annähernd den Verhältnissen, die man in der Praxis hat. Die Spurenelemente wurden in Form von Oxiden oder als Salze zugegeben. Jede Komponente der Mischung ist zunächst fein gemahlen worden. Sie wurde dann in einem mechanischen Mischer zweimal 20 min gemischt. Diese Mischung enthielt 30% Cu. Getrennt wurde eine Mischung UO_2/Cu (30% Cu) vorbereitet.

Durch Verdünnen der Ausgangsmischung K-0 mit der Mischung UO_2/Cu sind 7 Standardmischungen für die Herstellung der Eichkurven vorbereitet worden mit folgenden Verdünnungsstufen:

Standard	K-I	K-II	K-III	K-IV	K-V	K-VI	K-VII
Verdünnung der Konzentrate K-0	1/10	1/20	1/40	1/100	1/200	1/400	1/1000

In Tabelle 2 sind die Spurenkonzentrationen der Eichmischungen angegeben.

Wegen der statistischen Mischung der Körner ergibt sich für die Anzahl der Körner n eines Elements in einem Volumen der Matrix die Standardabweichung $\sigma_n = (1/\sqrt{n})$. D.h., andere Fehler ausgeschlossen, ist der Fehler in der Konzentration eines in der Matrix statistisch verteilten Spurenelements der Größe der Spurenkörner direkt proportional. Möglichst fein gepulverte Komponenten sind also eine wesentliche Voraussetzung für die Homogenität unserer mechanisch gemischten Standards.

Die weitere Verarbeitung der Mischungen zu Preßlingen für die Hohlkathodenentladung ist schon in Kapitel VII diskutiert worden.

Tabelle 2 Konzentration der Spurenelemente in den Eichmischungen.
(Alle Konzentrationen sind in ppm angegeben, bezogen auf die UO_2 -Matrix)

Element	Ausgangs- konz. K-0	K-I	K-II	K-III	K-IV	K-V	K-VI	K-VII
Ag	10 120	1012	506	233	101	50,6	25	10
B	2 210	221	110	55	22	11	5,5	2,2
Ba	10 080	1008	504	252	101	50	25	10
Be	6 090	609	305	152	61	30	15	6
Bi	10 070	1007	505	252	101	50	25	10
Ca	22 240	2224	1112	556	282	111	56	22
Cd	20 230	2023	1012	506	202	101	51	20
Cu	9 980	998	499	250	100	50	25	10
Co	10 030	1003	502	251	100	50	25	10
Fe	40 100	4010	2005	1002	401	200	100	20
K	17 500	1750	875	438	175	88	44	18
Mg	9 570	957	478	239	96	48	24	10
Li	5 000	500	250	125	50	25	12	5
Mn	10 020	1002	501	250	100	50	25	10
Mo	10 060	1006	503	252	101	50	25	10
Na	11 740	1174	587	294	117	59	29	12
Ni	20 270	2027	1013	507	203	101	51	20
P	39 740	3974	1987	994	397	199	99	40
Pb	20 190	2019	1010	505	202	101	50	20
Si	19 960	1996	998	499	200	100	50	20
Sn	37 710	3771	1886	943	377	189	94	38
V	9 990	999	500	250	100	50	25	10
Zn	10 430	1043	521	261	104	52	26	10
Zr	20 080	2008	1004	502	201	100	50	20

4. Reproduzierbarkeit

Wie üblich bei analytischen Verfahren werden die Fehler auch in der Emissionsspektroskopie in zwei Arten aufgeteilt: Systematische Fehler, die von der Fehlertheorie nicht erfaßt werden (z.B. falsche Eichkurven) und statistische Fehler, die durch die Fehlertheorie berechnet werden können. Abgesehen von den systematischen Fehlern werden die Schwankungen in den Ergebnissen der Emissionsspektroskopie durch drei Effekte verursacht: Inhomogenität der Probe, Schwankungen in der Lichtquelle und Schwankungen bei der Messung der Photoplatte. Diese Fehler werden durch die entsprechenden Standardabweichungen angegeben:

- σ_h : Homogenitätsschwankung
- σ_L : Lichtquellenschwankung
- σ_S : Schwärzungsschwankung

σ_S setzt sich aus der Körnigkeit der Platte und dem Photometriefehler zusammen. Da im Vergleich mit den in den analytischen Verfahren üblichen Fehlern, der Photometriefehler vernachlässigbar klein wird (56), setzen wir hier den Schwärzungsfehler σ_S gleich der Körnigkeit der Platte σ_K . Die gesamte Standardabweichung der Bestimmung wird also:

$$\sigma_T = (\sigma_h^2 + \sigma_L^2 + 2\sigma_K^2)^{1/2} \quad (37)$$

wobei σ_K wegen des relativen Charakters unserer Messung ein doppeltes statistisches Gewicht hat.

Wir haben die Körnigkeit unserer Platten durch eine von Gerbatsch (56) beschriebenen Methode gemessen. Bei der Schwärzungsmessung ist die Meßschwankung σ_S proportional der Meßfläche (Abhängigkeit von der Zahl der Körner). Man kann die Gleichung schreiben:

$$\sigma_S = \frac{|\sigma_S|}{(\text{Meßfläche})^{1/2}} \quad (38)$$

wobei $|\sigma_S|$ die Standardabweichung der Messung pro Flächeneinheit ist. $|\sigma_S|$ wird auf diese Weise eine übertragbare Konstante der Platte.

Der Verlauf der Körnigkeit unserer Kodak S.P. 1 Platten wird in Abbildung 17 in Abhängigkeit der Schwärzung wiedergegeben.

Da σ_T bzw. σ_L und σ_h üblich als Schwankungen des Logarithmus der relativen Intensität Y gemessen werden, muß hier auch σ_K als ΔY Schwankung angegeben werden. Die Umrechnung erfolgt durch Anwendung von : $\sigma_y = \sigma_s (dY/dS)$ und $(dY/dS) = (\delta Y/\delta P) (dP/dS)$ auf die Gleichungen 35 und 36. Man erhält dann folgende Beziehung:

$$\sigma_Y = \frac{\sigma_s}{\gamma_P} \left(1 + \frac{\bar{\kappa}}{10^S - 1} \right) \quad (39)$$

Durch 10 Aufnahmen des gleichen Standards ist der gesamte Fehler unseres Verfahrens berechnet worden.

Mit Hilfe der Gleichung 37 können wir den Anteil des Fehlers, der von Inhomogenitäten der Proben und Lichtquellenschwankungen herührt, ausrechnen.

Wir haben die Fehler als relative Standardabweichung (Varianz) der Konzentration des Elements angegeben. Die Umrechnung erfolgt durch Anwendung von $\sigma_c = \sigma_{\Delta y} (dc/dy)$ auf die Gleichung 18, dann erhalten wir:

$$\sigma_c / C = \sigma'_c = (n \ln 10) \sigma_{\Delta y} \quad (40)$$

σ'_c = relative Standardabweichung der Konzentration C . In der Tabelle 3 werden die Fehler unseres Verfahrens als relative Standardabweichung der Konzentration für einige Elemente angegeben.

Die in Spalte 5 gegebenen Fehler σ'_T sind die für das Verfahren maßgebenden Fehler. Ein Vergleich mit dem in Spalte 4 angegebenen Körnigkeitsfehler zeigt, daß sein Anteil am gesamten Fehler vernachlässigbar wird, so daß σ_T gleich dem maßgebenden Fehler ist, der sich aus Schwankungen und Inhomogenität der Proben zusammensetzt.

σ_T wird so ein charakteristischer Faktor unserer Hohlkathoden-Proben-Kombination. Wegen der Besonderheiten der Vorbereitung unserer Proben nehmen wir an, daß der größte Anteil in σ_T von der Inhomogenität der Proben verursacht wird. Bei den Linien der Elemente Mo, Sn, Pb, V, Mg macht sich zudem der Einfluß der Bandenstruktur auf die Messung stark bemerkbar. Außerdem sieht man bei Si und Mg den Einfluß des relativ hohen Blindwertes, der immer wieder der Spurenanalyse Grenzen setzt.

Tabelle 3 Relative Standardabweichungen für die Bestimmung einiger Elemente in UO_2 mit Hohlkathode als Lichtquelle

(Die Werte gelten nur für die angegebene Konzentration (Photometrierfläche $0,01 \text{ mm}^2$))

Element	Linie Å	Konzentration ppm	$\sqrt{2}(\sigma'_c)_k$	σ_T
Cd	I 2288	50	0,010	0,075
Be	I 2348	250	0,011	0,053
B	I 2498	200	0,010	0,065
Fe	I 2483	1000	0,011	0,065
Si	I 2516	500	0,011	0,138
Mn	II 2576	250	0,010	0,084
Mg	II 2796	250	0,012	0,14
V	I 3185	250	0,012	0,14
Mo	3170	250	0,012	0,10
Sn	I 3262	500	0,011	0,13
Ag	I 3281	500	0,011	0,06

Vergleichen wir die von uns erreichten Reproduzierbarkeiten mit denen, die für direkte Verfahren bzw. Trennungs- und Vorverdampfungs-Verfahren beim Bogen erreicht worden sind (62), dann liegen unsere Reproduzierbarkeiten in derselben Größenordnung bzw. günstiger als die dort angegebenen, was für die Anwendbarkeit der Hohlkathode für dieses Problem spricht. Bedenkt man, daß bei UO_2 -Proben außer dem Problem der Bandenstruktur auch die Gitterstruktur der Probe bei der Abtragung einen Einfluß hat, kann man erwarten, daß durch weitere Verfeinerung der Vorbereitung der Proben besonders in Bezug auf die Mischung mit dem leitenden Material, die Reproduzierbarkeit verbessert werden könnte. Auf die Anwendung der Methode für Uran-carbid sei besonders hingewiesen.

5. Die Eichkurven

Durch Anregung von Proben der 7 Standardmischungen ist die Abstufung der Strahlungsintensität der Nachweislinien mit der Konzentration des Elements gemessen worden. Abbildung 20 zeigt eine Platte mit diesen 7 Standards auf der der Intensitätsverlauf der Nachweislinien sichtbar wird. Die Darstellung der Meßwerte $\Delta Y_{L,R}$ gegen die Konzentration führt zur Eichkurve für das entsprechende Element, die die Eichgleichung 18 erfüllen sollte.

Aus diesen Eichkurven wollen wir die Nachweisgrenzen unseres Verfahrens für mehrere Elemente ermitteln. Die Schwärzung der Nachweislinien für die kleineren Konzentrationen ist aber sehr gering und schwierig zu messen.

Es ist wiederholt nachgewiesen worden, daß eine zusätzliche Belichtung der Photoplatte (64, 65, 66) mit einer kontinuierlichen Lichtquelle die Nachweisgrenze eines spektrographischen Verfahrens beträchtlich verbessern kann. Dieser Effekt ist durch die Form der Schwärzungskurve zu erklären (siehe Abbildung 18). Auf der Kurve sieht man, daß, wenn die Platte vor der Hauptbelichtung I_H durch eine zusätzliche Strahlung I_Z vorbelichtet war, die erhaltene Schwärzung $S_{H+Z} > S_H + S_Z$ wird. Man hat einen Schwärzungsgewinn: $\Delta S = S_{H+Z} - (S_H + S_Z)$. Schon aus der Schwärzungskurve kann man schließen, daß die optimale zusätzliche Belichtung in der Größenordnung der Belichtung liegen soll, die dem Anfang des geraden Teils in der Schwärzungskurve entspricht.

Tatsächlich ist schon unter anderen von Kaiser - eine Untergrundschwärzung $S \sim 0,2$ als optimal für das Nachweissignal gefunden worden. Gerade in unserem Fall wird diese Möglichkeit der Verbesserung der Nachweisgrenze interessant, da unsere Hohlkathodenstrahlung innerhalb vernünftiger Belichtungszeiten nur einen sehr schwachen Untergrund erzeugt.

Wir haben den Schwärzungsgewinn unserer Kodak-Platten für verschiedene Zusatzschwärzungen S_Z untersucht. Die Zusatzbelichtungen sind mit einer gewöhnlichen 25 Watt Glühlampe durchgeführt worden. Abbildung 19 zeigt den Verlauf dieses Schwärzungsgewinnes mit S_Z für verschiedene Hauptschwärzungen S_H . Man sieht, daß der Schwärzungsgewinn ab $S_Z \sim 0,1$ ziemlich konstant wird. Nach diesen Ergebnissen haben wir eine Zusatzschwärzung S_Z von etwa 0,2 für unsere Platten ausgewählt.

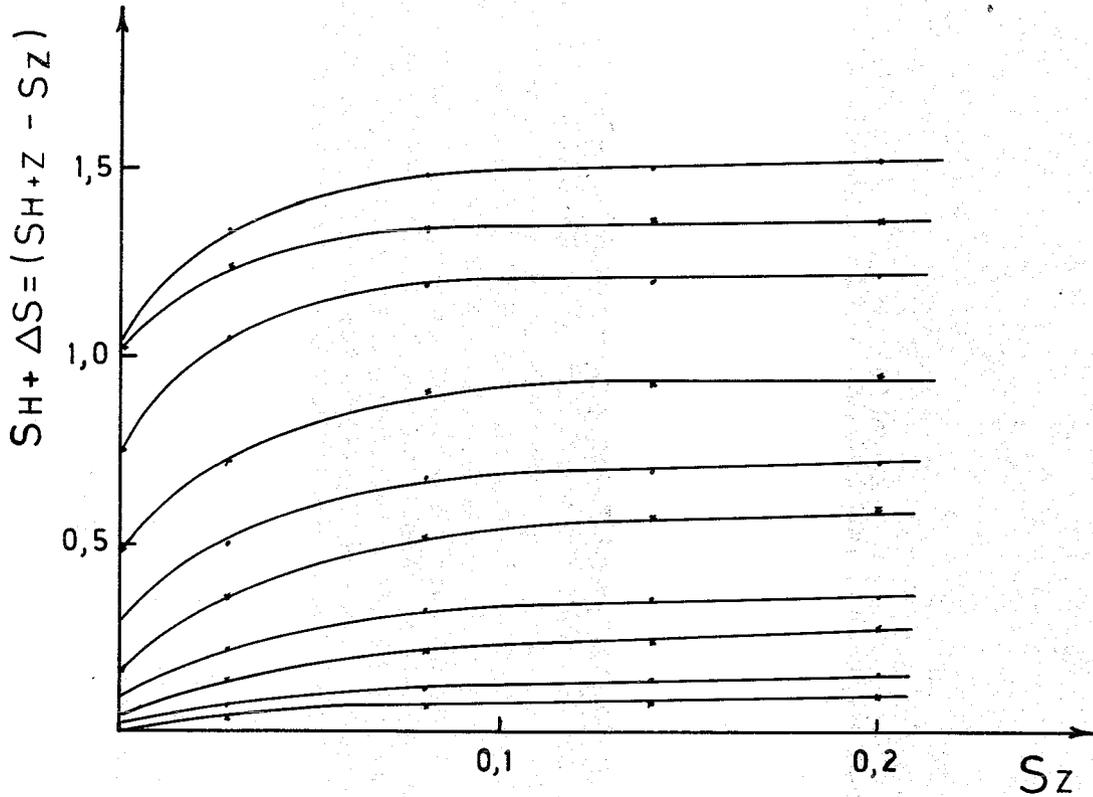


Abb.19: Schwärzungszuwachs durch Zusatzbelichtung (Platte Kodak S.P. 1)

Für die Herstellung der Eichkurven sind 7 Duplikate jedes Standards vorbereitet worden. Jedes Duplikat ist zweimal (einmal 180 sec und einmal 90 sec lang) angeregt worden.

Die Spektren der sieben Duplikate eines Standards sind auf zwei Kodak-Platten zusammen aufgenommen worden. D.h., jede Platte enthält 14 Spektren eines einzigen Standards.

Außer den Platten mit den Standards haben wir auf die selbe Weise eine Platte mit Blindproben aufgenommen (sieben Duplikate aus der UO_2 /Kupfer-Mischung).

In Tabelle 4 sehen wir eine Zusammenfassung des ganzen Verfahrens bis zur Auswertung der Platten.

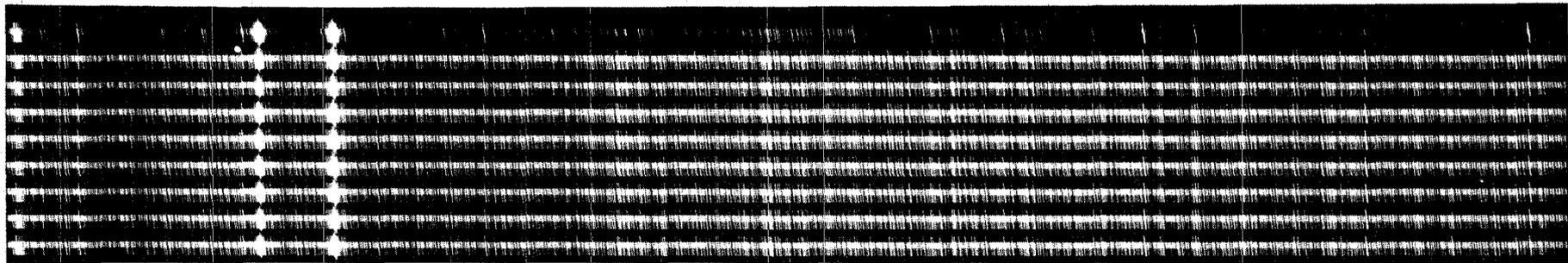
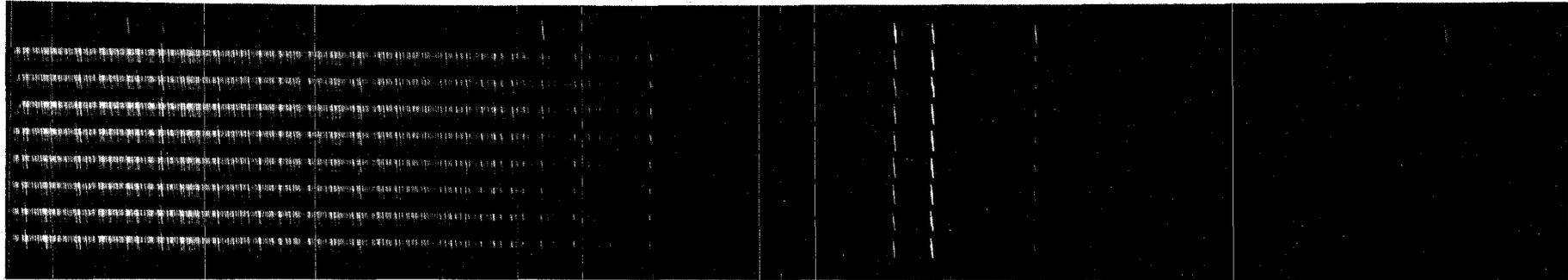


Abb. 20 Emissionsspektrum der Eichproben K-I bis K-VII
Anregungsquelle : Grimmsche Hohlkathode (R.S.V.)
3,5 m R.S.V. Spektrograph in Ebert-Ausstellung
Bausch und Lomb Gitter 1.200 Striche / mm - 1^o Ordnung

Tabelle 4 Zusammenfassung des Verfahrens

- 1 Anregung der Probe:
Grimmsche Lampe als Hohlkathode
Argondruck: 4 Torr
Strom = 500 mA
Spannung: 400 Volt

- 2 Zerlegung des Spektrums:
3,5 m Gitterspektrograph in Ebert-Aufstellung
(Daten in der Tabelle 1)
Gitter in 1^o Ordnung: bei $= 9,5^{\circ}$ $2200 < \lambda < 3300 \text{ \AA}$
bei $= 14,3^{\circ}$ $3600 < \lambda < 4600 \text{ \AA}$

- 3 Aufnahme der Spektren:
KODAK SP1 Platten λ : 2200 bis 3300 \AA
Gevaert 23D 50 Platten λ : 3600 bis 4600 \AA
Zusatzschwärzung 0,2
Vorblichtungszeit 30 sec
Belichtungszeit 180 bzw. 90 sec

- 4 Entwicklung der Platten: 3 min Entwicklung bei 19°C
KODAK D-I-9 Entwickler für KODAK SP1-Platten
Gevaert 201 Entwickler für Gevaert 23 D 50-Platten

- 5 Photometrierung und Auswertung:
Photometrierung mit dem Jenaer-Schnellphotometer
Photometrierfläche $\approx 0,01 \text{ mm}^2$
Auswertung durch Aristo-Respektra-REchenbrett mit
Uran als inneren Standard

Abhängig von der Schwärzung der Linien sind die Messungen in den 180 sec oder 90 sec Spektren ausgeführt worden. Eine Korrektur für die Untergrundstrahlung ist bei jeder Linie durchgeführt worden.

Die nach der Umrechnung erhaltenen ΔY Werte werden für jede Platte gemittelt (entsprechend der Belichtungszeit). So erhalten wir einen Mittelwert $\overline{\Delta Y}$ für jede Konzentration. Die Darstellung der Werte $\overline{\Delta Y}$ gegen C ergibt unsere Eichkurve.

In der Tabelle 5 sind die erhaltenen Werte $\Delta\bar{Y}$ als $\Delta\bar{Y}_{LB,R}$ angegeben. Die Abbildung 21 zeigt die Darstellung der Werte $\Delta\bar{Y}_{LB,R}$ gegen den Logarithmus der Konzentrationen des Standards.

Außer der Geraden für Cd 2288 und Be 2349 sind alle anderen Eichkurven stark gekrümmt, d.h., sie erfüllen nicht die Eichgleichung 18 für konstante Neigung η . Diese Krümmung der Eichkurven, die bei den niedrigsten Konzentrationen stark zunimmt, ist auf einen Blindeffekt zurückzuführen und war schon aus den in der Tabelle 5 gegebenen $\Delta\bar{Y}_{LB,R}$ Werten für die Blindprobe zu erwarten.

Der Blindwerteffekt kann sowohl durch Banden oder störende Linien aus der Matrix oder des Entladungsgases als auch durch den Restgehalt des entsprechenden Spurenelements in der Matrix, im Kathodenmaterial, im Entladungsgas etc. verursacht werden. In beiden Fällen ist eine Korrektur für den Effekt möglich, nach der man die wahre Eichgerade erhalten kann.

Die Diskussion dieser Korrektur ist insofern interessant, als es in der Praxis nicht immer möglich ist blindwertfreie Standards herzustellen.

Korrektur für den Blindwert (68)

Hat man unter der Nachweislinie eine Blindschwärzung, dann ist auf der Linienstelle die gesamte Strahlung:

$$I_{LBU} = I_L + I_B + I_U \quad (41)$$

Mit: I_L = Auf die zugesetzte Konzentration C zurückzuführende Strahlung

I_B = Blindwertstrahlung

I_U = Untergrundstrahlung
(In unserem Fall ist in I_U die Zusatzstrahlung (Vorbereitung) enthalten)

Die Gleichung 41 gilt streng nur für den Fall, daß die Untergrundstrahlung aus Matrixlinien oder den Banden kommt. Wird der Blindeffekt von einem Restgehalt des Elements verursacht, dann gilt die Gleichung

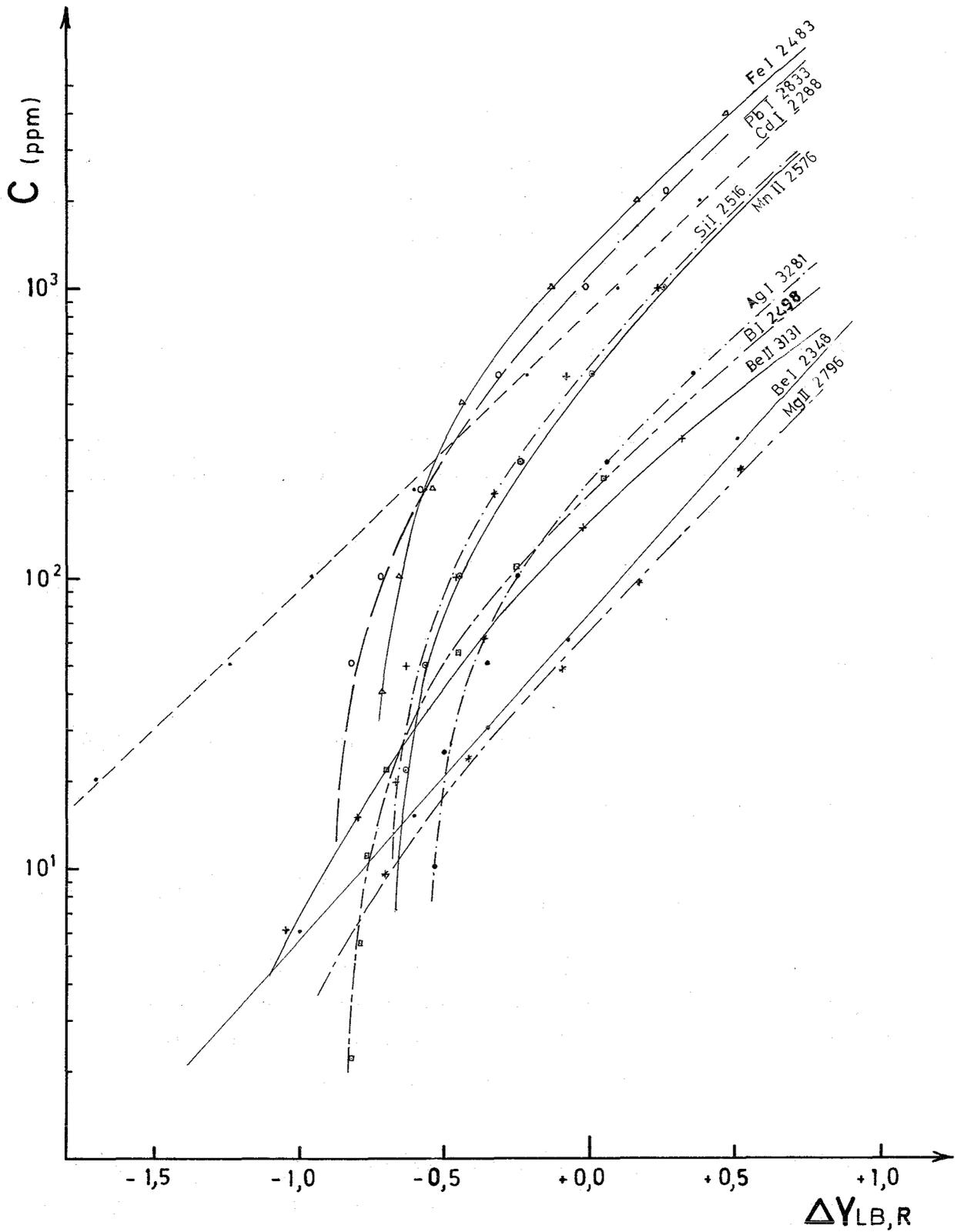


Abb.21: Die blindwertgestörten Eichkurven

$$I_{LBU} = I_{LB} + I_U \quad (42)$$

mit

$$I_{LB}^\eta = I_L^\eta + I_B^\eta \quad (\text{s. Gleichung 15})$$

Für die Bezugslinie haben wir $I_{RU} = I_R + I_U$. Da wir bei unserer Auswertung stets Untergrundkorrekturen durchgeführt haben, sind unsere gemessenen ΔY Werte durch die Gleichung

$$\Delta Y_{LB,R} = \lg (I_{LB}/I_R) \quad (43)$$

gegeben. (Deshalb die Nominierung $\Delta \bar{Y}_{LB,R}$ für unsere Werte $\Delta \bar{Y}$ in der Tabelle 9).

Um die Werte $\Delta Y_{LB,R}$ in die blindwertfreien Werte $\Delta Y_{L,R}$ umzuwandeln, führen wir eine "Seidelsche Transformation" durch. Nach Gleichung 42 und 43 haben wir:

$$(I_{LB}/I_R)^\eta = \frac{I_L^\eta + I_B^\eta}{I_R^\eta} = 10^{\eta \Delta Y_{LB,R}} \quad (44)$$

Daraus ergibt sich für:

$$(I_L/I_R)^\eta = |10^{\eta \Delta Y_{LB,R}} - (I_B/I_R)^\eta| = 10^{\eta \Delta Y_{B,R}} |10^{\eta(\Delta Y_{LB,R} - \Delta Y_{B,R})} - 1|$$

d.h. für $\Delta Y_{L,R}$ erhalten wir:

$$\Delta Y_{L,R} = \Delta Y_{B,R} + 1/\eta \lg |10^{\eta(\Delta Y_{LB,R} - \Delta Y_{B,R})} - 1| \quad (45)$$

Die Gleichung 45 ergibt das korrigierte Nachweissignal $\Delta Y_{L,R}$. Das Blindwertsignal wurde aus der Blindplatte ermittelt und die Korrektur auf die mittleren Werte $\Delta \bar{Y}_{LB,R}$ angewandt. In Tabelle 5 sind unter der Spalte $\Delta \bar{Y}_{L,R}$ die ausgerechneten korrigierten Nachweissignale wiedergegeben.

Die Darstellung der korrigierten Nachweissignale $\Delta \bar{Y}_{L,R}$ gegen die nominelle Konzentration des Elements ergibt die wahre Eichgerade, (siehe Abbildung 22). Man sieht, daß die korrigierten Eichgeraden die Eichgleichung

$$\lg C = \lg C_o + \eta \Delta \bar{Y}_{L,R} \quad (46)$$

erfüllen. Aus dieser Geraden erhalten wir für die Konstanten η und

Tabelle 5 Gemessene ($\Delta\bar{Y}_{LB,R}$) bzw. korrigierte ($\Delta\bar{Y}_{L,R}$) Nachweissignale einiger Elemente in Abhängigkeit ihrer Konzentration C in einer UO_2 -Matrix

Uranlinien sind als Bezug gebraucht worden
(Die Spurenelementkonzentrationen der Standards sind in Tabelle 2 angegeben)

Standard	CdI 2288		BeI 2348		FeI 2483		BI 2498	
	$\Delta\bar{Y}_{LB,R}$	$\Delta\bar{Y}_{L,R}$	$\Delta\bar{Y}_{LB,R}$	$\Delta\bar{Y}_{L,R}$	$\Delta\bar{Y}_{LB,R}$	$\Delta\bar{Y}_{L,R}$	$\Delta\bar{Y}_{LB,R}$	$\Delta\bar{Y}_{L,R}$
K-I	+0,38	+0,38	-	-	+0,47	+0,45	+0,05	-0,01
K-II	+0,10	+0,10	+0,51	+0,51	+0,16	+0,10	-0,15	-0,37
K-III	-0,21	-0,21	+0,27	+0,27	-0,13	-0,24	-0,45	-0,65
K-IV	-0,60	-0,60	-0,07	-0,07	-0,44	-0,71	-0,70	-1,17
K-V	-0,96	-0,96	-0,35	-0,35	-0,54	-0,92	-0,77	-1,42
K-VI	-1,24	-1,24	-0,60	-0,60	-0,66	-1,31	-0,79	-1,52
K-VII	-1,70	-1,70	-1,00	-1,00	-0,72	-1,68	-0,82	-2,10
Blind	∞		∞		-0,77		-0,88	

Standard	SiI 2516		MnII 2576		MgII 2796		PbI 2833	
	$\Delta\bar{Y}_{LB,R}$	$\Delta\bar{Y}_{L,R}$	$\Delta\bar{Y}_{LB,R}$	$\Delta\bar{Y}_{L,R}$	$\Delta\bar{Y}_{LB,R}$	$\Delta\bar{Y}_{L,R}$	$\Delta\bar{Y}_{LB,R}$	$\Delta\bar{Y}_{L,R}$
K-I	-	-	+0,23	+0,18	-	-	+0,27	+0,24
K-II	+0,24	+0,20	+0,01	-0,08	-	-	0,00	-0,06
K-III	-0,08	-0,17	-0,23	-0,41	+0,52	+0,51	-0,31	-0,46
K-IV	-0,32	-0,49	-0,45	-0,85	+0,18	+0,16	-0,58	-0,91
K-V	-0,45	-0,70	-0,57	-1,16	-0,09	-0,13	-0,72	-1,30
K-VI	-0,63	-1,11	-0,64	-	-0,40	-0,46	-0,80	-1,70
K-VII	-0,74	-1,54	-0,67	-	-0,70	-0,87	-0,83	-2,15
Blind	-0,81	-	-0,70	-	-1,19	-	-0,85	

Standard	VI 3185		MoI 3170		SnI 3262		AgI 3281	
	$\Delta\bar{Y}_{LB,R}$	$\Delta\bar{Y}_{L,R}$	$\Delta\bar{Y}_{LB,R}$	$\Delta\bar{Y}_{L,R}$	$\Delta\bar{Y}_{LB,R}$	$\Delta\bar{Y}_{L,R}$	$\Delta\bar{Y}_{LB,R}$	$\Delta\bar{Y}_{L,R}$
K-I	+0,04	-0,05	+0,12	+0,08	-0,26	-0,28	-	-
K-II	-0,23	-0,41	-0,20	-0,29	-0,64	-0,69	+0,36	+0,34
K-III	-	-	-0,43	-0,60	-0,90	-0,99	+0,06	-0,06
K-IV	-0,56	-1,12	-0,67	-1,03	-1,20	-1,40	-0,25	-0,34
K-V	-0,63	-1,47	-0,78	-1,34	-1,34	-1,64	-0,34	-0,74
K-VI	-0,66	-1,74	-0,85	-1,66	-1,55	-2,30	-0,50	-1,39
K-VII	-0,65	-	-0,89	-2,05	-1,60	-2,70	-0,53	-1,70
Blind	-0,70	-	-0,92	-	-1,63	-	-0,56	-

C_o jeder Nachweislinie. Durch Gleichung 17 können wir jetzt aus C_o die C_U -Werte erhalten und die entsprechenden auf den Untergrund bezogenen Eichgeraden darstellen:

$$\lg C = \lg C_o + \eta \Delta \bar{Y}_{L,U} \quad (47)$$

Diese Eichgeraden haben den gleichen Verlauf wie die auf die Bezugslinien R bezogenen, nur ist ihre Position parallel verschoben. In der Tabelle 6 geben wir die erhaltenen Konstanten C_o und C_U für unsere Eichgeraden an.

Aus den C_U -Werten in der Tabelle kann man schon einen ersten Eindruck vom Nachweisvermögen des Verfahrens erhalten.

Die hohen C_U -Werte für Sn, V, Pb, Mo weisen auf geringe Nachweisgrenzen hin, d.h., daß in diesem Gebiet des Spektrums die Strukturstörung sich stark bemerkbar macht. Im Fall des Fe haben wir eine relativ schwache Linie ausgesucht, weil die Messung der Linie Fe 2599, wegen Strukturstörung ziemlich schwierig ist.

Die niedrigen C_U -Werte für Cd und Be deuten auf die optimale Anwendbarkeit der Methoden auf störungsfreie Linien hin (siehe Spektren auf der Abbildung 20).

Tabelle 6 Eichgeradenkonstanten

η = Neigung

C_o = Konzentration bei der $(I_L/I_R) = 1$ (Uranlinie als Bezug)

C_U = Konzentration bei der $(I_L/I_U) = 1$ (Untergrund als Bezug)

UO₂-Spektren, die mit einer Hohlkathode angeregt worden sind

Nachweislinie	Neigung	C_o (Uranbezugslinie)	C_U
λ Å	η	ppm	ppm
CdI 2288	0,95	800 (2468 Å)	9,1
BeI 2348	1,16	77 (2468)	2,1
FeI 2483	0,94	1650 (2470)	125
BI 2498	0,94	219 (2501)	25
SiI 2516	1,00	620 (2519)	215
MnII 2576	0,97	650 (2577)	26
MgII 2796	1,00	70 (2795)	13
PbI 2833	0,83	1200 (2880)	335
VI 3185	0,95	1150 (3180)	362
Mo 3170	0,92	900 (3180)	300
SnI 3262	0,67	6700 (3242)	640
AgI 3281	0,79	270 (3282)	61

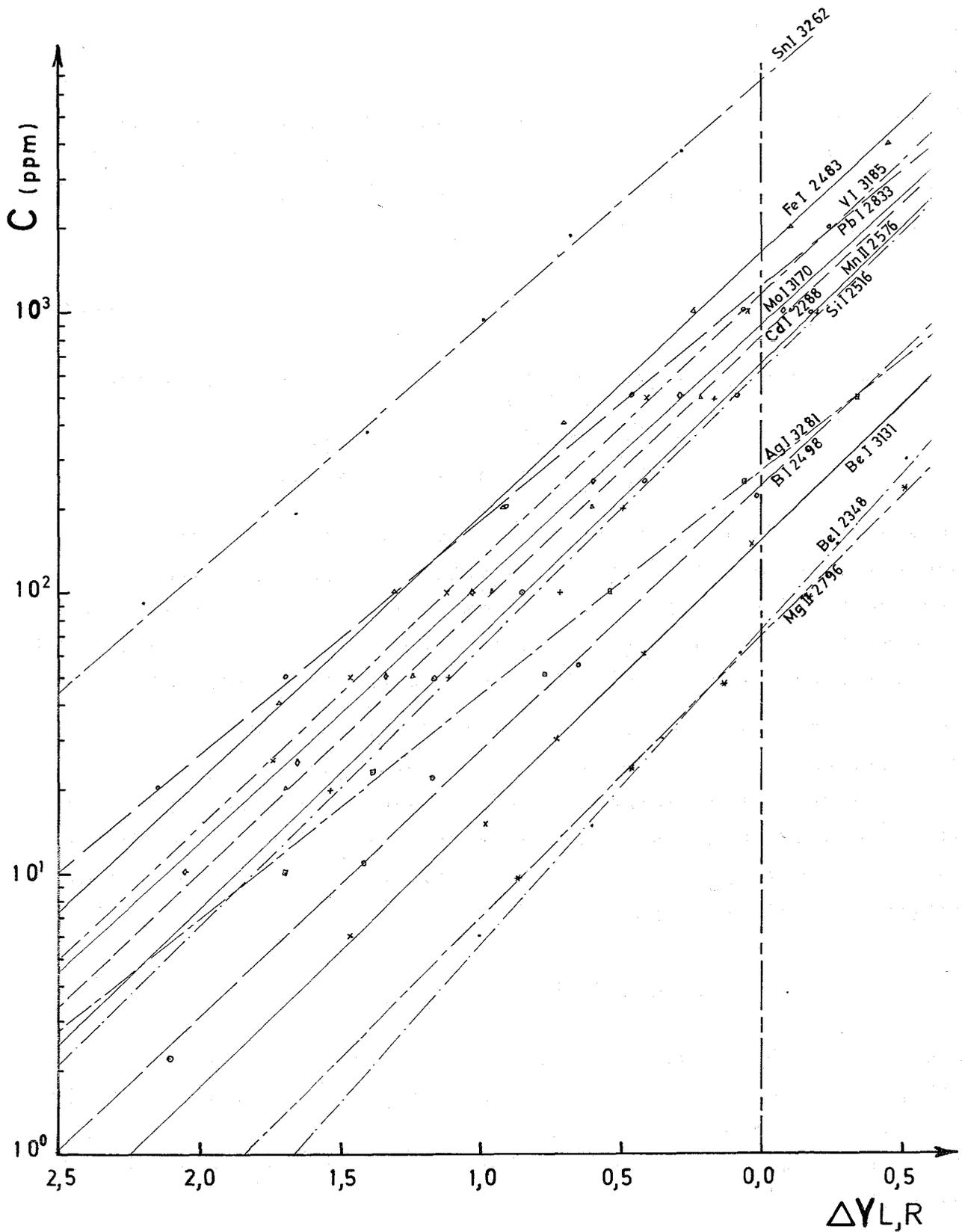


Abb.22: Die korrigierten Eichgeraden
(Uranlinien als Bezug)

6. Die Nachweisgrenze

Als Kriterium für die Nachweisgrenze gebrauchen wir das von Kaiser (68, 72, 69) vorgeschlagene Konzept, nach dem die Nachweisgrenze eines Verfahrens durch den niedrigsten Meßwert gegeben wird, der sich noch sicher aus dem Störpegel heraushebt. Dieser Wert wird durch die Gleichung:

$$\underline{X} = \bar{X}_p + 3\sigma_p \quad (48)$$

definiert. Hier sind: \underline{X} = Niedrigster für die Nachweisgrenze maßgebender Wert

\bar{X}_p = mittlerer Störpegelwert

σ_p = Standardabweichung des Störpegelwertes

In unserem Fall ist der entscheidende analytische Meßwert durch den Logarithmus der relativen Intensität $\Delta Y_{LBU,U}$ gegeben (68), wie aus der Gleichung 41 hervorgeht. Die Bezugslinie kann unter unseren Arbeitsbedingungen beliebig ausgewählt werden und deshalb ist sie nicht entscheidend für die Meßbarkeit der Nachweislinie.

Der Störpegel wird bei unseren Messungen von der Blindwert- und Untergrundstrahlung erzeugt. Er wird durch den Wert $\Delta Y_{BU,U}$ gegeben. Die von uns zu berücksichtigende Standardabweichung σ_p ist also die den Schwankungen des Meßwertes $\Delta Y_{BU,U}$ entsprechende Standardabweichung $\sigma_{BU,U}$. Der die Nachweisgrenze unseres Verfahrens maßgebende Meßwert wird also:

$$\Delta \underline{Y}_{LBU,U} = \Delta \bar{Y}_{BU,U} + 3\sigma_{BU,U} \quad (49)$$

Die Standardabweichung $\sigma_{BU,U}$ setzt sich aus der Schwankung der Störpegelstrahlung in der Lichtquelle $(\sigma_{B+U})_Q$ und aus den Körnigkeitsschwankungen auf der Platte sowohl der Blindwertschwärzung $(\sigma_B)_k$ als auch der Untergrundschwärzung $(\sigma_U)_k = \sigma_k$ zusammen. Es gibt also:

$$\sigma_{BU,U} = |(\sigma_{B+U})_Q^2 + 2\sigma_k^2|^{1/2} \quad (50)$$

Da die Blindwertschwärzung meistens in der Nähe der Untergrundschwärzung liegt, wird hier der Körnigkeitsfehler der Blindwertschwärzung gleich dem Fehler der Untergrundschwärzung gesetzt

$(\sigma_B)_k = \sigma_k$. Die Werte $\Delta Y_{BU,U}$ bzw. $\sigma_{BU,U}$ werden von uns aus der Blindprobenplatte ermittelt. Durch eine Seidelsche Transformation erhalten wir den für unsere korrigierten Eichgeraden entsprechenden Wert.

$$(\underline{\Delta Y}_{L,U})_B = \Delta \bar{Y}_{BU,U} + 1/\eta \lg(10^{3\eta\sigma_{BU,U}} - 1) \quad (51)$$

bzw.

$$(\underline{\Delta Y}_{L,A})_B = \Delta \bar{Y}_{BU,R} + 1/\eta \lg(10^{3\eta\sigma_{BU,U}} - 1)$$

Wir führen folgende Zeichen ein: $(\underline{\Delta Y}_{L,U})_B$ und $(\underline{\Delta Y}_{B,U})_U$ niedrigster blindwertgestörter bzw. blindwertfreier Meßwert.

Unsere experimentelle Nachweisgrenze wird demnach durch die Gleichung:

$$\lg(\underline{C})_B = \lg(C)_U + \eta(\underline{\Delta Y}_{L,U})_B \quad (52)$$

gegeben (entsprechend gilt für die auf die Bezugslinie R bezogene Eichgerade).

In Tabelle 7 geben wir die experimentellen (blindwertgestörte) Nachweisgrenzen $(\underline{C})_B$ unserer Verfahren für mehrere Elemente an.

a.) Blindwertfreie Nachweisgrenze $(\underline{C})_U$

Die experimentelle (blindwertgestörte) Nachweisgrenze ist, wie aus σ_p hervorgeht durch den Blindeffekt erhöht, so daß bei blindwertfreien Standards niedrigere Nachweisgrenzen zu erwarten sind. Es ist interessant zu ermitteln, inwieweit unsere experimentellen Ergebnisse durch Eliminierung des Blindeffektes zu verbessern sind.

Nehmen wir die Abwesenheit der Blindwertstrahlung an, dann wird unser Störpegel $\Delta \bar{Y}_{BU,U} = 0$ und die Schwankungen der Störpegel σ_p werden nur von den Körnigkeitsschwankungen des Untergrundes σ_k verursacht. Die Gleichung 50 wird dann:

$$\sigma_p = \sqrt{2}\sigma_k \quad (53)$$

Unser für die Nachweisgrenze maßgebendes Signal wird dann:

$$(\underline{\Delta Y}_{L,U})_U = 1/\eta \lg |10^{3\eta\sqrt{2}\sigma_k} - 1| \quad (54)$$

und die entsprechende blindwertfreie Nachweisgrenze:

$$\lg(\underline{C})_U = \lg C_U + \lg |10^{3n\sqrt{2}\sigma_k} - 1| \quad (55)$$

In Abbildung 23 zeigen wir schematisch die Abhängigkeit der Nachweisgrenze von den vorhandenen Störpegeln.

Die ausgerechneten blindwertfreien Nachweisgrenzen $(\underline{C})_U$ unseres Verfahrens werden in Tabelle 7 zusammen mit der experimentellen Nachweisgrenze $(\underline{C})_B$ gegeben. In der dritten Spalte dieser Tabelle wird das Boräquivalent des Elements und in der vierten die dem Wert $(\underline{C})_B$ entsprechenden Konzentrationen in Boräquivalenten (E.B.C.) angegeben.

Tabelle 7 Experimentelle (blindwertgestörte) Nachweisgrenze $(\underline{C})_B$ bzw. blindwertfreie Nachweisgrenze $(\underline{C})_U$ einiger Spurenelemente bei der Untersuchung von UO_2 mit der Hohlkathode als Anregungsquelle

Element Linie A	$(\underline{C})_B$ (ppm)	Boräquivalent	$(\underline{C})_U$ (ppm)	$(\underline{C})_B$ als (EBC)
CdI 2288	3,0	$7,8 \cdot 10^{-1}$	3,0	2,34
BeI 2348	0,2	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,2	$2,8 \cdot 10^{-5}$
FeI 2483	105	$7,4 \cdot 10^{-4}$	11	0,078
BI 2498	10	1	2	10
SiI 2516	30	$8,2 \cdot 10^{-5}$	1,6	0,029
MnII 2576	50	$4,0 \cdot 10^{-3}$	4	0,20
MgII 2796	5,5	$1,4 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,0008
PbI 2833	80	$1,2 \cdot 10^{-5}$	31	0,001
VI 3185	100	$1,4 \cdot 10^{-3}$	26	0,14
Mo 3170	65	$1,3 \cdot 10^{-3}$	20	0,084
SnI 3262	240	$2,1 \cdot 10^{-4}$	115	0,050
AgI 3281	24	$3 \cdot 10^{-2}$	8	0,720

Aus den Werten der Tabelle 7 leiten wir folgenden Schluß ab: Unsere experimentelle Nachweisgrenze $(\underline{C})_B$ ist meistens niedriger als die für direkte Analysen von UO_2 im Bogen erzielten Werte (70). Im Vergleich mit der Nachweisgrenze bei Trennung bzw. Vorverdampfungsmethode (62) fallen unsere Werte in den meisten Fällen in dieselbe Größenordnung, teilweise sind sie schlechter. Gibt man aber die Konzentration der Elemente in Boräquivalenten an, dann sieht man direkt den Störeinfluß jedes Elements auf die Qualität des Kernbrennstoffs. In der Spalte 5

haben wir die experimentelle Nachweisgrenze in Boräquivalenten ausgedrückt. Dabei sehen wir, daß die erhaltene Nachweisgrenze bei den meisten Elementen unterhalb der Spezifikation für Kernbrennstoffe liegt. Das ist nicht der Fall für das Bor selbst, dessen Nachweisgrenze in unseren Spektren durch Strukturuntergrund verschlechtert ist.

Dieses gilt für die blindwertgestörten Nachweisgrenzen. Geht man zu den blindwertfreien Nachweisgrenzen über, dann sieht man, daß die Werte weit unter den Spezifikationen liegen. D.h., auch wenn die experimentellen Ergebnisse schon unterhalb der üblichen Forderungen einer Kernbrennstoffuntersuchung liegen, dürfte sich eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenze durch erhöhte Reinigung der Ausgangsmaterialien und durch Eliminierung der Banden lohnen. Diese Bemerkung gilt ganz besonders in Hinsicht auf die Borbestimmung.

Es muß erwähnt werden, daß in unserem Fall nur $\sim 0,5$ mg des Probematerials zur Anregung gebraucht werden, was eine absolute Nachweisgrenze von $\sim 10^{-4}$ μg (Cd, Be, B) bis 10^{-2} μg (Sn) bedeutet; während die Nachweisgrenze bei den oben erwähnten Anreicherungsverfahren in der Größenordnung von ~ 1 μg liegt.

Andere in einer solchen Untersuchung üblicherweise zu bestimmende Analyselemente wie W, Co, Zr und Zn sind in unseren Spektren nicht beobachtet worden, was durch die Lage der Nachweislinien und die geringere Empfindlichkeit dieser Elemente bedingt ist. Elemente wie Ca und Al sind wegen des Restgehaltes in unserem elektrolytischen Kupfer sehr schwierig zu messen gewesen. Eine Einstufung der Intensitäten der Ca- bzw. Al-Nachweislinien mit variierender Konzentration ist zwar in unseren Spektren erkennbar, die Reproduzierbarkeit der Messungen war aber schlecht.

b.) Nachweisgrenze bei hohem Auflösungsvermögen

Wie schon erwähnt, ist der konstante Faktor C_U in der Eichgleichung 47 charakteristisch für das emissionsspektroskopische Verfahren, indem er die Position der Eichgerade festlegt. Kaiser und Laqua (54) haben gezeigt, daß diese Konstante sich aus zwei Teilen zusammensetzt, wovon einer vom Spektrographen und der andere von der Anregungsquelle abhängt. Diese Teilung erlaubt uns eine Übersicht über die möglichen Verschiebungen der Eichgerade durch die Art des Spektrographen und der Anregungsquelle.

Die Gleichung 32 gibt das Nachweissignal in Abhängigkeit vom Spektrographen und der Anregungsquelle wieder; daraus erhalten wir:

$$\lg C = \eta \lg \left| \frac{\lambda_B \lambda}{B_0} \Delta \lambda L \right| \left| \frac{\sqrt{2 + \hat{S}^2 + \hat{R}^2}}{R} \right| + \eta \Delta Y_{L,U} \quad (56)$$

Ein Vergleich der Gleichung 56 mit der Eichgleichung 47 ergibt die Gleichung für den konstanten Faktor.

$$C_U = \left| \frac{\lambda_B \lambda}{B_0} \Delta \lambda L \right| \eta \left| \frac{\sqrt{2 + \hat{S}^2 + \hat{R}^2}}{R} \right| \eta \quad (57)$$

Die Terme in dieser Gleichung sind schon im Abschnitt III.1. erläutert worden. Aus der Erläuterung ergibt sich, daß die erste Klammer auf der rechten Seite der Gleichung 57 von der Anregungsquelle abhängig ist, während die zweite Klammer vom Spektrographen und falls die Spaltenbreite festgelegt ist ($\hat{S} \sim 2$), vom Verhältnis des Auflösungsvermögens des Spektrographen R_0 zum Auflösungsprofil R_L (R_0/R_L) abhängig ist. Hier nennen wir die zweite Klammer den Spektrographenfaktor S.F.

Wächst das Auflösungsvermögen des Spektrographen R_0 , dann wächst $\hat{R} = (R_0/R_L)$, bis bei einem Wert $\hat{R} \gg 1,0$ S.F. ≈ 1 wird. In diesem Fall hat man

$$\lim_{\hat{R} \gg 1} C_U = C_{U,\infty} \quad (58)$$

Nach Gleichung 57 ist:

$$C_{U,\infty} = \left| \frac{\lambda_B \lambda}{B_0} \Delta \lambda L \right| \eta \quad (59)$$

$C_{U,\infty}$ ist also ein Wert, der ein analytisches Verfahren vollständig kennzeichnet, unabhängig vom Spektrographen und vom Platteneinfluß.

In $C_{U,\infty}$ sind die Eigenschaften der Anregungsquelle, der Probe, des Entladungsgases und der ausgewählten Linien enthalten. Sie stellt eine übertragbare charakteristische Konstante des Analysenverfahrens dar. Es ist wichtig für uns, wenigstens eine annähernde Schätzung der $C_{U,\infty}$ Konstanten für unsere Hohlkathoden-Probenkombination zu ermitteln, da dieser Wert uns einen weiteren Einblick in die Möglichkeiten unseres Verfahrens gibt.

Die Abnahme der Konstanten C_U wird nach Gleichung 52 bzw. 53 von einer Abnahme der Nachweisgrenze begleitet. Wir definieren die Nachweisgrenze bei sehr hohem Auflösungsvermögen des Spektrographen ($R_0 \geq 10R_L$) durch die Gleichung:

$$\lg (\underline{C}_{\infty})_U = C_{U,\infty} + (\Delta Y_{L,U})_U$$

(Entsprechendes gilt für die blindwertgestörte Nachweisgrenze bei hoher Auflösung $(\underline{C}_{\infty})_B$).

In Abbildung 23 wird das Verhältnis zwischen den Nachweisgrenzen und den charakteristischen Konstanten C_U bzw. $C_{U,\infty}$ schematisch dargestellt.

Um den Wert $C_{U,\infty}$ eines Verfahrens zu ermitteln, muß man mit einem hochauflösenden Spektrographen die physikalische Halbwertsbreite $\Delta\lambda_L$ der entsprechenden Linie messen und mit diesem Wert über R_L und S.F. aus Gleichung 57 den Wert $C_{U,\infty}$ ausrechnen.

Wir haben eine annähernde Rechnung unserer $C_{U,\infty}$ -Werte durchgeführt, indem wir die in unserer Hohlkathode gemessene physikalische Halbwertsbreite der Uranlinie 4244,37 als Ausgangswert genommen haben.

Unser Uranlinienwert ist $\Delta\lambda_L = 0,015 \text{ \AA}$.

Durch Vergleich mit den $\Delta\lambda_L$ Werten, die in der Literatur (55) ermittelt worden sind, können wir schließen, daß die $\Delta\lambda_L$ Werte unserer Linien höchstens um einen Faktor 2 schwanken werden, d.h. im Bereich $0,015 \text{ \AA} < \Delta\lambda_L < 0,030 \text{ \AA}$ liegen dürften.

Mit dieser Annahme haben wir die $C_{U,\infty}$ Werte bzw. die entsprechende Nachweisgrenze (\underline{C}_{∞}) für unsere Linien innerhalb eines Wertebereiches berechnet.

In Tabelle 8 haben wir die Ergebnisse dieser Abschätzung zusammengestellt. Wir müssen betonen, daß die Werte in der Tabelle nur Größenordnungen innerhalb des angegebenen Bereiches darstellen und nicht als absolute Werte angenommen werden dürfen.

Bei der Diskussion der Werte in der Tabelle 8 werden wir nur die oberen Grenzen der jeweiligen Bereiche berücksichtigen.

Die erhaltenen $C_{U,\infty}$ Werte unseres Verfahrens liegen in der Größenordnung, die in der Literatur (66, 71) für Bogen- und Glimmentladung angegeben werden. Berücksichtigt man, daß bei den in jenen Berichten diskutierten Verfahren (übliche Bogenverfahren bzw. Metalluntersuchungen in der Glimmentladung) die Schwierigkeiten unserer keramischen Materialien nicht erscheinen, dann sind unsere Werte durchaus akzeptabel; die Eigenschaften unserer Materialien liegen ja weit von idealen Bedingungen entfernt, was sich in der charakteristischen Anregungsquellenkonstanten bemerkbar macht.

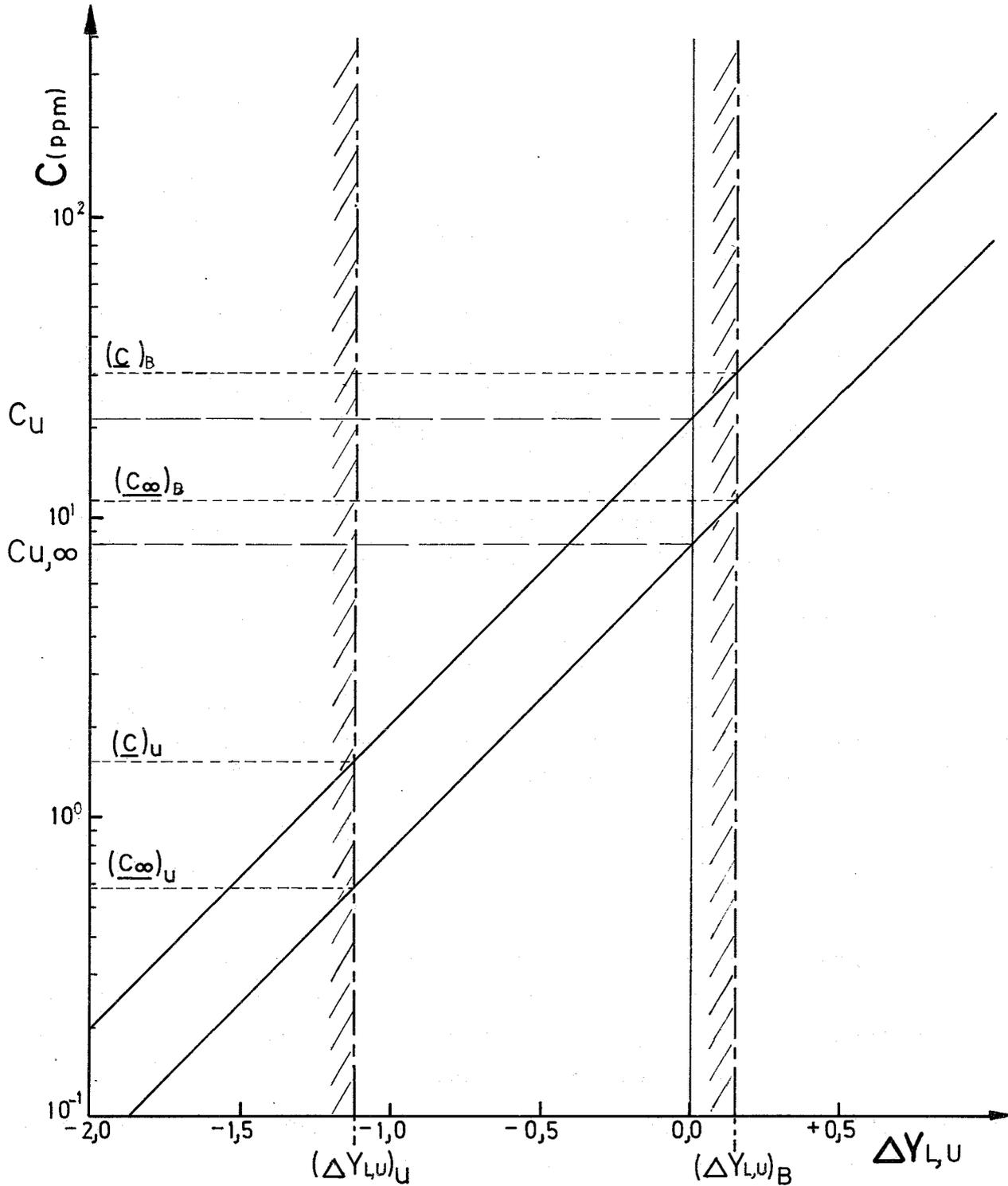


Abb.23: Abhängigkeit der Nachweisgrenze von den Störpegeln $(\Delta Y_{L,U})_B$ und $(\Delta Y_{L,U})_U$ bzw. von den konstanten Faktoren C_U und $C_{U,\infty}$

Tabelle 8 Angenäherte charakteristische Konstanten der Hohlkathode $C_{U,\infty}$ und die entsprechende blindwertfreie Nachweisgrenze $(\underline{C}_{\infty})_U$ bzw. blindwertgestörte Nachweisgrenze $(\underline{C}_{\infty})_B$ bei sehr hoher Auflösung des Spektrographen ($R \gg 1$).

Elementlinie \AA	$C_{U,\infty}$ (ppm)	$(\underline{C}_{\infty})_B$ (ppm)	$(\underline{C}_{\infty})_U$ (ppm)
CdI 2288	3,4 - 5,7	1,0 - 1,6	1,0 - 1,6
BeI 2348	0,78- 1,3	0,09- 0,15	0,09- 0,15
FeI 2483	43,7 -75	37 -63	4 - 7
BI 2498	8,7 -15	3,3 - 6	0,7 - 1,2
SiI 2516	7,5 -12,8	10 -18	0,6 - 1,0
MnII 2576	8,8 -15,2	8,7 -15	0,7 - 1,2
MgII 2796	4,1 - 7,2	1,7 - 3	0,3 - 0,5
PbI 2833	103 -183	25 -44	15 -22
VI 3185	172 -218	47 -60	12 -16
Mo 3170	89 -181	16 -33	6 -12
SnI 3262	175 -316	29 -52	18 -28
AgI 3281	17 -30	3,8 - 6,7	2 - 4

Ein Vergleich der Nachweisgrenzen in Tabelle 8 mit denen in Tabelle 7 läßt folgende Schlüsse zu:

1. Die Verbesserung der Nachweisgrenze durch Ausschaltung des Blindefeffektes ist beträchtlich. Die so erreichten Nachweisgrenzen liegen alle unter den Spezifikationen für Kernbrennstoffe.
2. Eine Verbesserung der Nachweisgrenze durch Einsatz hochauflösender Spektrographen, ohne Ausschaltung des Blindefeffektes lohnt sich nicht. (Vergleiche $(\underline{C}_{\infty})_B$ mit $(\underline{C})_B$).
3. Nach der Ausschaltung des Blindefeffektes ist eine weitere Erniedrigung der Nachweisgrenze durch Einsatz hochauflösender Spektrographen zwar bedeutend (\sim Faktor 2 zwischen $(\underline{C}_{\infty})_U$ und $(\underline{C})_U$), würde sich aber in der Routineanalyse von Kernbrennstoffen kaum lohnen, wenn man die erreichte Nachweisgrenzenverbesserung mit dem dafür eingesetzten Aufwand vergleicht. Diese Verfeinerung des Verfahrens ist also nur für ganz besondere Fälle zu empfehlen.

Wir meinen, daß die Erniedrigung der Nachweisgrenze durch Anschaffung hochreiner Materialien und blindwertfreier Standards und durch Optimierung der Struktur der Proben erstrebenswert ist.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Der Einsatz einer Hohlkathode als Anregungsquelle bei der emissions-spektroskopischen Spurenbestimmung in keramischen Kernbrennstoffen wurde untersucht und die Eigenschaften der Hohlkathodenentladung eingehend diskutiert.

Die notwendige Leitfähigkeit des UO_2 ist durch eine UO_2 /Kupfer-Mischung im Verhältnis 70:30 erreicht worden. Mit einer speziellen Präparationstechnik wurde eine gasdichte Probe erzielt, die als Boden der Hohlkathode dient. Zur Herstellung der Probe werden nur 10 mg UO_2 gebraucht. Da sich die Entladung auf die ganze Oberfläche der Probe verteilt und da außerdem das abgetragene Material relativ lange im Entladungsraum bleibt, wird eine maximale Ausnutzung erzielt. Die kleine Menge (0,5 mg/ 3 min), die pro Belichtung verbraucht wird, erlaubt zudem die wiederholte Untersuchung der gleichen Probe. Auch die mechanische Festigkeit, die in dieser Hinsicht von Bedeutung ist, reicht bei weitem aus. Die bleibende Konstanz der Hohlkathodenentladung erlaubt längere Belichtungszeiten (Entladungszeiten bis zu 20 min konnten erreicht werden).

Die Reproduzierbarkeit bei diesem Verfahren ist weitaus besser als die der Methoden, welche bisher bei der Spurenbestimmung in Kernbrennstoffen eingesetzt worden sind.

Die Nachweislinien sind sehr scharf ($HWB \approx 15 \text{ m}\text{\AA}$), d.h. etwa doppelt so scharf wie im Lichtbogen oder im Funken ($HWB > 30 \text{ m}\text{\AA}$). Diese Schärfe bleibt auch bei hohen Konzentrationen erhalten, so daß mit einer einzigen Eichgeraden der Konzentrationsbereich von 3 Zehnerpotenzen erfaßt werden kann. Das Ergebnis weist darauf hin, daß ein Einfluß dritter Partner nicht auftritt. Unter den gegebenen Arbeitsbedingungen treten im Gebiet zwischen 2600 und 3600 \AA Banden auf, wodurch die Nachweisempfindlichkeit der Elemente, dessen Nachweislinien in diesem Wellenlängenbereich liegen, beeinträchtigt wird. Die erreichten Nachweisgrenzen des Verfahrens liegen aber im Bereich der Spezifikationen für Kernbrennstoffe, bleiben aber über den Werten, die bei den Anreicherungsverfahren erreicht worden sind. Vergleicht man aber den Aufwand dieser Methoden mit der Einfachheit des hier beschriebenen Verfahrens, dann wird eine äußerst vorteilhafte Alternative aufgezeigt. Besonders gute Ergebnisse sind bei der Cd- und Be-Bestimmung erreicht worden.

Der Einsatz des Verfahrens für carbidische Kernbrennstoffe erscheint besonders erfolgversprechend, da diese Materialien gute Leitfähigkeiten aufweisen. Die "Pellets" können unmittelbar als Proben eingesetzt werden. Damit entfallen alle Probleme, die mit der Struktur zusammenhängen, so daß die Nachweisgrenzen bei carbidischen Brennstoffen erheblich empfindlicher sein dürften.

V. LITERATUR

- (1) A.N. Zaidel, N.I. Kaliteevskii, L.V. Lipis, M.P. Chaika
"Emission Spectrum Analysis of Atomic Materials"
AEC-Tr-5745 (Chemistry)
United States Atomic Energy Commission
- (2) M.F. Hasler, C.E. Harvey, F.N. Barley
ASTM. Proc. 48, 944 (1948)
- (3) H. Nickel, A. Pflugmacher
Zs. Anal. Chem. 184, 161 (1961)
- (4) R. Avni
Spectrochim. Acta 243, 133 (1969)
- (5) E. Schroll
Zs. Anal. Chem. 198, 40 (1963)
- (6) E. Geilmann, Antonio de Alvaro Estebaranz
Zs. Anal. Chem. 190, 60 (1962)
- (7) A.K. Rusanov
Bull. Acad. Sci. USSR Ser. Phys. (1945), 9303
Index III, 2774 S.A. IV 1575
- (8) N.A. Kapsow
"Elektrische Vorgänge in Gasen und im Vakuum"
Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1955)
- (9) J.S. Townsend
"Ionisation der Gase"
Handbuch der Radiologie Bd. I (1920)
- (10) W. Rogowski
Arch. f. Elektrotechnik 26, 643 (1932)
- (11) I. Langmuir
Phys. Rev. 33, 954 (1929)
- (12) L. Tonks, I. Langmuir
Phys. Rev. 34, 876 (1929)
- (13) B.W. Shore, D.H. Menzel
"Principles of Atomic Spectra"
John Wiley & Sons inc. (1968)
- (14) M. Planck
Verl. Dtsch. Phys. Ges. Berlin 2, 202 (1900)

- (15) M. Planck
Ann. Phys. 1, 719 und 730 (1900)
- (16) K.H. Hellwege
"Einführung in die Physik der Atome"
Heidelberg Taschenbücher Springer Verlag (1970)
- (17) P.A. Büger, W. Scheuermann
Zs. Physik 216, 248 (1968)
- (18) H. Krempf, J. Maierhoffer, H. Meinel
Zs. f. Ang. Physik 22, 171 (1967)
- (19) A. Lompe, R. Seeliger, E. Wolter
Ann. Phys. 5. Folge 36, 9 (1939)
- (20) E. Baderau, Iovitzu Pogescu, Iancu Iova
Ann. Phys. 7. Folge 5, 308 (1960)
- (21) A. Hippel
Ann. Phys. 80, 671 (1926)
- (22) R. Bacis, S. Danière
J.Phys. D: Appl. Phys. 3, 586 (1970)
- (23) H. Schüler
Z. Physik 35, 323 (1926)
- (24) H. Schüler, H. Gollnow
Z. Physik 93, 611 (1935)
- (25) F. Paschen
Ann. Phys. 71, 142 (1923)
- (26) S.K. Desai, Yu. M. Kagan
Optics and Spectroscopy Vol. 28, 435 (1970)
- (27) P.A. Büger, V. Fink
Zs. Anal. Chem. 244, 314 (1969)
- (28) G. Milazzo, N. Sopranzi
Appl. Spectroscopy 21, 172 (1967)
- (29) J.S. Matic̃, D.S. Pesić
Appl. Spectroscopy 22, 63 (1968)
- (30) Yu.I. Korovin
Zhurnal Analiticheskoj Khimii Vol. 16, Nr. 4 494 (1961)
- (31) Y.I. Korovin, L.V. Lipis
Proc. of the 2. International Conf. Peaceful uses of Atomic Energy
Geneva 1958

- (32) G. Knerr, J. Maierhoffer, A. Reis
Zs. Anal. Chem. 229, 241 (1967)
- (33) R.H. Gaddy
Progress in Nuclear Energy IX Vol. 10 p. 255 (1970)
Pergamon Press
- (34) W. Grimm
Spectrochim. Acta 23B, 443 (1968)
- (35) A. Guntherschulze
Z. f. Physik 38, 575 (1926)
- (36) R. Seeliger, K. Sommermeyer
Zs. Physik 93, 692 (1935)
- (37) F. Blechschmidt
Ann. Phys. 81, 999 (1912)
- (38) A. Hippel
Ann. Phys. 81, 999 (1912)
- (39) A. Guntherschulze, K. Mayer
Zs. Physik 62, 607 (1930)
- (40) Ch.H. Townes
Phys. Rev. 65, 319 (1944)
- (41) Kaminsky
"Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metall surfaces"
Berlin-Heidelberg-New York Springer Verlag (1958)
- (42) P.T. Landsberg
Phys. Rev. 111, 21 (1958)
- (43) S.L. Mandel'shtam
Izv. ANSSSR. ser. fiz.
(News of the Academy of Sciences USSR Physical Series) 4, 150 (1940)
- (44) S.L. Mandel'shtam
Zav. lab. (Factory Laboratory) 8, 782 (1939)
- (45) Saidel, Prokofjew, Raiski
"Spektraltabellen"
2. Auflage (WEB Verlag Technik Berlin (1961))
- (46) W. Gerlach, E. Schweitzer
"Die chemische Emissionsspektralanalyse"
Teil I Springer Verlag (1930)
- (47) P.W.J.M. Boumans
Spectrochim. Acta 23B, 559 (1968)

- (48) W.B. Barnett, V.A. Fassel, R.N. Knieseleg
Spectrochim. Acta 23B, 643 (1968)
- (49) H. Kaiser
Spectrochim. Acta 3, 40 (1947)
- (50) H. Krempf, O. Vierle
Zs. Anal. Chem. 198, 137 (1963)
- (51) R.A. Sawyer
"Experimental Spectroscopy"
Dover publications Inc. (1963) third Ed.
- (52) K.D. Mielenz
Optik 16, 485 (1959)
- (53) H. Krempf, O. Vierle
Archiv für die Eisenhüttenwesen 34, 895 (1963)
- (54) H. Kaiser
Optik 21, 309 (1964)
- (55) K. Laqua, W.D. Hagenah, H. Waechter
Zs. Anal. Chem. 225, 142 (1967)
- (56) R. Gerbatsch
Zs. Anal. Chem. 230, 401 (1967)
- (57) KODAK
Plates and Films for Sciences and Industry
Eastman-Kodak Co Nr. ed. 1967
- (58) Agfa-Gewaert
(Röntgen-Fachabteilung 509 Leverkusen, Verbraucher Preisliste)
- (59) H. Kaiser
Spectrochim. Acta 2, 1 (1941)
- (60) J. van Calker, H. Kasselmann
Zs. Anal. Chem. 198, 143 (1963)
- (61) H. Kaiser
Spectrochim. Acta 3, 11 (1948)
- (62) E. Mainka, H.G. Müller
KFK 1261 (1970) (Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe)
- (63) H. Kaiser, G. Hansen
Spectrochim. Acta 3, 433 (1948)

- (64) R.W. Wood
Astrophysics J. 27, 379 (1908)
- (65) R. Intonti, A. Taddeucci
Spectrochim. Acta 18, 379 (1962)
- (66) K. Doerffel, E. Demmuth
Spectrochim. Acta 24B, 167 (1969)
- (67) M. Honerjäger-Sohm, H. Kaiser
Spectrochim. Acta 2, 26 (1944)
- (68) P.W.J.M. Boumans, F.J.M.J. Maessen
Zs. Anal. Chem. 220, 241 (1966)
- (69) H. Kaiser
Zs. Anal. Chem. 216, 80 (1966)
- (70) A.G. Johnson, E. Veyvoda
Anal. Chem. 31, 1643 (1959)
- (71) Dogan H. Mehmet
"Spectrochemische Analysen mit einer Glimmentladungslampe
als Lichtquelle"
(Dissertation) Bochum 1970
- (72) H. Kaiser
Zs. Anal. Chem. 209, 1 (1965)
- (73) B.F. Scribner, H.R. Mullin
J.Res.Nat.Bür. Standard 37, 379 (1946)