

Spektren wird offenbar dadurch beträchtlich erschwert, daß die Protonenanteile aus der konkurrierenden (n,np)-Reaktion und aus direkten Wechselwirkungsprozessen das Verdampfungsspektrum im gesamten Bereich der vorkommenden Protonenenergien überdecken und damit eine Abtrennung des Verdampfungsanteils aus dem Studium der Funktion $L=f(E)$ unmöglich machen. Die Bezeichnung „direkt“ bedeutet in diesem Zusammenhang, daß das Teilchen emittiert wird, noch bevor sich ein Compoundkern im ursprünglichen Bohrschen Sinne mit auf alle Nukleonen statistisch verteilter Energie gebildet hat. Über den Mechanismus dieser direkten Kernreaktionen selbst ist heute noch wenig bekannt. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen direkten und Verdampfungs-Reaktionen ist die Winkelverteilung der emittierten Teilchen. Sie sollte im allgemeinen bei Verdampfungsreaktionen isotrop oder symmetrisch um 90° sein. Bei direkten Reak-

tionen dagegen sollte man eine ausgeprägte Bevorzugung der Vorwärtsrichtung beobachten. Bei der hier gewählten Meßmethode ist jedoch eine Aufnahme von Winkelverteilungen nicht möglich.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. NEUERT für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Ferner danke ich Herrn Dr. M. BORMANN für seine tatkräftige Mithilfe bei den Messungen und für zahlreiche Hinweise zur Deutung der Meßergebnisse, den Herren Prof. Dr. JENTSCHKE und Dr. SKORKA vom II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg und Prof. Dr. SCHMIDT und Dr. SCHULZ vom Physikalischen Institut der Universität Freiburg für die Erlaubnis zur Benutzung der VAN DE GRAAFF-Beschleuniger, den Herren Prof. Dr. SÜSSMANN, Prof. Dr. ERICSON und Dr. LINDNER für viele theoretische Diskussionen und Herrn cand. rer. nat. H. WALTER für Hilfe und Hinweise bei den Szintillationsuntersuchungen.

Dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Mitteln.

Massenspektroskopische Festkörperuntersuchungen verbesserter Reproduzierbarkeit mit dem Gleichstrom-Abreißfunken im Vakuum zur Ionenerzeugung

Von K. D. SCHUY * und H. HINTENBERGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. **18 a**, 926—941 [1963]; eingegangen am 18. Mai 1963)

Mass spectra obtained with the disjunctive d.c.-spark in vacuum show considerable improvement in accuracy and reproducibility over the conventional r.f.-spark of the DEMPSTER type. Higher ion currents increase the speed of analysis. A number of mass spectra were produced with a spectroscopic steel standard. The methods of visual and photometric spectrum evaluation are discussed in detail, using two quantities defined as "element sensitivity" and "normalized ionization sensitivity". The former is a measure of how much more sensitive a given element can be photographically detected with the mass spectrograph than the main component of the sample (matrix element), while the latter indicates how much more sensitive multiply-charged ions of an element can be detected on the plate than singly-charged ions of the same element. Both element- and ionization sensitivities are reproducible to within approximately 20%. Furthermore, it is found, for most elements investigated, that the lines due to doubly-charged ions are more intense than those due to singly-charged ions and that the differences of element sensitivities of various elements decrease for ions of higher charge. The reproducibility of multiply-charged ions permits their use in the quantitative analysis of the sample.

In den letzten Jahren zeigte sich erhöhtes Interesse an der Anwendung massenspektroskopischer Methoden zur Untersuchung fester Körper. Dabei fand der bereits 1934 von DEMPSTER¹ zur Ionenerzeugung

eingeführte Hochfrequenzfunke im Vakuum häufig Verwendung. Der Hochfrequenzfunke kann wegen des breiten Energiespektrums der erzeugten Ionen²⁻⁴ nur in Verbindung mit einem doppelfokussierenden

* Dissertation D 77, Mainz.

¹ A. J. DEMPSTER, MDDC 370, U.S. Dept. of Commerce 1946; Nature, Lond. **135**, 542 [1935]; Proc. Amer. Phil. Soc. **75**, 755 [1935].

² SHENG-LIN CH'U, Phys. Rev. **50**, 212 [1936].

³ N. B. HANNAY, Rev. Sci. Instrum. **25**, 644 [1954]; A.S.T.M. Symposium on the Analysis of Solids by Mass Spectroscopy, Cincinnati, Ohio, May 1956.

⁴ N. B. HANNAY u. A. J. AHEARN, Anal. Chem. **26**, 1056 [1954].



Massenspektrographen verwendet werden. Die zeitlich stark schwankenden Ionenströme aus dem Funken machen den elektrometrischen Ionennachweis schwierig⁵ und führen zur bevorzugten Verwendung photographischer Nachweismethoden. Der Funke zeigt aber zur Ionenerzeugung von festen Substanzen die folgenden Vorteile:

- a) Es werden alle im Elektrodenmaterial vorhandenen Elemente ionisiert;
- b) Fraktionierungserscheinungen sind, falls sie überhaupt auftreten, in den weitaus meisten Fällen vernachlässigbar gering;
- c) die Anzahl der nachgewiesenen Ionen eines Elementes ist proportional der Konzentration der im Elektrodenmaterial vorhandenen Atome des Elementes.

Es existieren bereits mehrere kommerziell hergestellte Typen von doppelfokussierenden Massenspektrographen mit Hochfrequenzionenquellen speziell für Festkörperuntersuchungen, für die Analysengenauigkeiten innerhalb eines Faktor 3 bei einer Nachweisempfindlichkeit von 10^{-9} g/g angegeben werden^{6,7}. Aber erst in jüngster Zeit wurde quantitativ gezeigt^{8,9}, daß es schwierig ist, mit der Hochfrequenz-Funkenionenquelle im Vakuum reproduzierbare massenspektroskopische Analysenergebnisse zu erzielen, und zwar aus folgenden Gründen:

- a) Das Häufigkeitsverhältnis der Ionen zweier Elemente ändert sich mit der Ionenbeschleunigungsspannung bis zu einem Faktor 300, so daß bereits kleine Schwankungen der Beschleunigungsspannung die Analysenergebnisse fälschen;
- b) eine Änderung des Häufigkeitsverhältnisses wird auch hervorgerufen durch die (wegen des Elektrodenabbrandes unvermeidliche) Änderung des Elektrodenabstandes und die dadurch verursachte Änderung der Hochfrequenzspannung an den Elektroden nach jedem Überschlag.

Diese Befunde wurden auch an kommerziellen Massenspektrographen verschiedener Hersteller qualitativ bestätigt⁸.

In einer früheren Mitteilung¹⁰ haben wir bereits über den Gleichstrom-Abreißfunken im Vakuum zur Ionenerzeugung für Festkörperuntersuchungen berichtet. DEMPSTER hatte schon im Jahre 1935 verschiedene in der Emissions-Spektroskopie gebräuchliche Funkentypen auf ihre Eignung zur Ionenerzeugung für massenspektroskopische Untersuchungen geprüft¹¹ und dabei den „Vakuum-Vibrator“ als ungeeignet verworfen. Spätere Versuche von PRESTON¹² zeigten jedoch, daß im Vergleich zu dem von DEMPSTER sehr empfohlenen Hochfrequenzfunken die Anfangsenergien der Ionen im Vakuum-Vibrator in einem ungleich schmäleren Energieintervall lagen. HERZOG¹³ machte kürzlich auf massenspektroskopische Untersuchungen von DUCKWORTH und Mitarbeitern mit diesem Ionenquellentyp aufmerksam. Etwa gleichzeitig mit unserer Arbeit erschien eine Mitteilung von VENKATASUBRAMANIAN und DUCKWORTH¹⁴ über elektrometrische Messungen mit einer Gleichstrom-Abreißfunkenionenquelle.

Mit dem hier benutzten Gleichstrom-Abreißfunken werden die Vorteile des Funkens zur Ionenerzeugung mit im Vergleich zur Hochfrequenz-Funkenionenquelle wesentlich geringerem apparativem Aufwand aufrechterhalten. Darüber hinaus aber zeigt sich,

- a) daß die erzeugten Ionen, verglichen mit den Ionen aus dem Hochfrequenzfunken, praktisch monoenergetisch sind¹⁴; dadurch werden die in einem doppelfokussierenden Massenspektrographen erzeugten Spektren intensiver;
- b) daß eine Variation der Ionenbeschleunigungsspannung, im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Hochfrequenzfunken, keine merkliche Änderung des Häufigkeitsverhältnisses der Ionen zweier Elemente bewirkt;
- c) daß die beim Hochfrequenzfunken oft unangenehmen Störungen der in der Umgebung des Funkens aufgestellten Meß- und Regelgeräte beim Abreißfunken nicht beobachtet werden;

⁵ J. G. GORMAN, E. J. JONES u. J. A. HIPPLE, *Anal. Chem.* **23**, 438 [1951].

⁶ R. M. ELLIOT, R. D. CRAIG u. G. A. ERROCK, *The Analysis of Solids by Mass Spectroscopy*, in „Instruments and Measurements“, Proc. 5. Int. Instruments and Measurements Conf., Stockholm, Sweden, 1960, p. 271.

⁷ C. F. ROBINSON, G. D. PERKINS u. N. W. BELL, „A Mass Spectrometer for Materials Research“, *ibid.*, p. 260.

⁸ J. FRANZEN u. H. HINTENBERGER, *Z. Naturforschg.* **18 a**, 397 [1963].

⁹ J. FRANZEN, *Z. Naturforschg.* **18 a**, 410 [1963].

¹⁰ K. D. SCHUY u. H. HINTENBERGER, *Z. Naturforschg.* **18 a**, 95 [1963].

¹¹ A. J. DEMPSTER, *Rev. Sci. Instrum.* **7**, 46 [1936].

¹² R. S. PRESTON, MSc-thesis, Wesleyan University, Middletown, Conn., USA, 1950.

¹³ L. F. HERZOG, *Symposium on the Analysis of Solids by Mass Spectroscopy*, College Park, Md., USA, June 1962.

¹⁴ V. S. VENKATASUBRAMANIAN u. H. E. DUCKWORTH, *Can. J. Phys.* **41**, 234 [1963].

- d) daß die mit dem Abreißfunken erzielbare Linienschärfe und damit das Auflösungsvermögen des Massenspektrographen bei hohen Ionenströmen gegenüber dem Hochfrequenzfunken wesentlich verbessert wird.

1. Apparative Einzelheiten

1.1 Ionenquelle und Ionen-Beschleunigungssystem

Das Prinzip der Ionenquelle wurde bereits früher beschrieben¹⁰. Quelle und Beschleunigungseinheit ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Das System Beschleunigungsblende 1, Funkenraumabschirmung 2 und Erdblende 3 kann von außen parallel zu den Feldlinien des

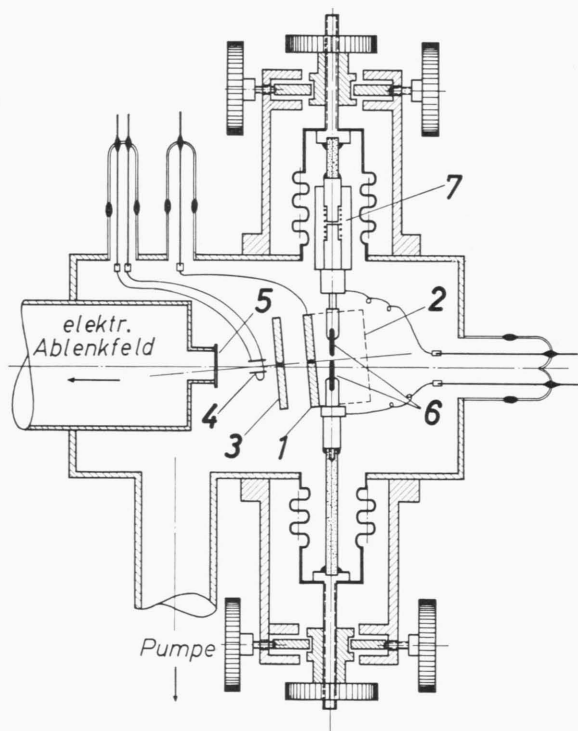


Abb. 1. Schematischer Aufbau des Ionenquellenteiles: 1 Eintrittsblende 0,1 mm × 8 mm zur Ionenbeschleunigungsstrecke; 2 Funkenraumabschirmung; 3 Erdblende 0,1 mm × 8 mm; 4 Vorablenkkondensator, Plattenlänge 4 mm, Plattenabstand 4 mm; 5 12 μ m-Eintrittsspalt des Massenspektrographen; 6 Elektrodenhalterungen und Elektroden; 7 Topfmagnet, als WAGNERScher Hammer in den Funkenkreis geschaltet. — 1, 2 und 3 sind starr miteinander verbunden und können von außerhalb des Gehäuses um den Mittelpunkt von 4 geschwenkt werden.

Zylinderkondensators um den Mittelpunkt des Ionen-Vorablenkkondensators 4 geschwenkt werden, so daß nach Anlegen einer geeigneten Spannung an die Platten des Ablenkkondensators 4 nur noch geladene Teil-

chen durch den Hauptspalt 5 des Spektrographen in den Zylinderkondensator gelangen können.

Die Funkenelektroden bestehen aus etwa 10 mm langen Stäbchen mit kreisrundem oder rechteckigem Querschnitt (Gesamtvolumen etwa 20 mm³), deren Enden abgerundet sind. Sie können direkt an den Elektrodenklammern 6 aus Tantal oder Edelstahl befestigt werden. Diese Klammern sind so konstruiert, daß auch Elektroden unregelmäßigen Querschnitts oder kleinere Metallfragmente gehalten werden können. Der Funkenabreißvorgang wird durch einen als WAGNERSchen Hammer geschalteten Topfmagneten 7 bewirkt. In Abb. 2 ist im Blockschaltbild die elektrische Versorgung der Ionenquelle, des Ionen-Beschleunigungssystems und der Ionen-Vorablenkung gezeigt. Bei den vorliegenden Versuchen wurde die Gleichstrom-„Niederspannungs“-Ausführung¹⁰ des Generators verwendet. Die Funkenfrequenz wurde auf etwa 500 s⁻¹ eingestellt.

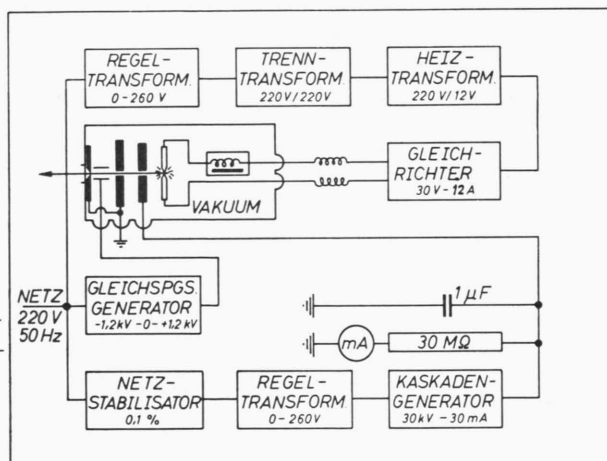


Abb. 2. Blockschaltbild zur Strom- und Spannungsversorgung. Zwei Luftdrosseln (28 Wdg. CuL-Draht, 0,8 mm ϕ , 40 mm Innen- ϕ , Induktivität 2 μ Hy) blockieren den Gleichspannungsgenerator zur Versorgung des Funkens von Spannungsspitzen, die während des Betriebes der Quelle durch den Funken entstehen.

Funkenkreis und Ionenbeschleunigungssystem waren galvanisch getrennt aufgebaut. Das Potential des Funkenkreises stellt sich dann über die freien Ladungsträger in der Funkenentladung auf das Potential der Beschleunigungselektrode ein. Voruntersuchungen hatten gezeigt, daß weder die Massenspektren noch die Ionenströme dadurch merklich beeinflusst werden. Die Neigung zu Überschlägen scheint aber verringert zu sein.

1.2 Massenspektrograph

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein doppelfokussierender Massenspektrograph vom MATTAUCH-HERZOGschen Typ mit photographischem Ionen-nachweis benutzt¹⁵ (elektrischer Ablenkwinkel $\Phi_e =$

¹⁵ J. MATTAUCH, Naturwiss. 39, 557 [1952].

$\pi/4 \sqrt{2}$, magnetischer Ablenk Winkel $\Phi_m = \pi/2$, elektrischer Ablenkradius $r_e = 28$ cm, mittlerer magnetischer Ablenkradius $r_m = 15$ cm). Der Eintrittspalt des Apparates wurde auf etwa $12 \mu\text{m}$ eingestellt. Das theoretische Auflösungsvermögen beträgt 11 700, praktisch wurde ein Auflösungsvermögen von 10 000 erzielt. Die Ionen wurden mit einer Spannung von 20 kV beschleunigt. Eine Aperturblende hinter dem elektrischen Ablenkfeld zusammen mit den Elektroden eines zwischen elektrischem und magnetischem Ablenkfeld angebrachten Monitораuffängers bestimmte die Halbwertsbreite der Energie-Durchlaßkurve des elektrischen Feldes zu etwa ± 100 V.

1.3 Ionennachweis

Alle Massenspektren wurden photographisch nachgewiesen auf Q 2-Platten der Firma Ilford Ltd. (Größe 30 mm \times 250 mm), die in Ilford ID 13-Entwickler bei 18°C für 60 sec behandelt wurden.

1.4 Exposition der Photoplatten

Ein auf die Platten des Monitораuffängers aufgetroffener und dem Gesamtionenstrom proportionaler Teilstrom wurde mittels eines Schwingkondensator-Meßverstärkers gemessen und über die Zeit integriert. Die integrierte Ladungsmenge diente als Maß für die Exposition der Photoplatte in willkürlichen Integratoreinheiten. Durch einen Verstellmechanismus konnten auf der Photoplatte bis zu 16 Expositionen aufgenommen werden, ohne Luft in die Apparatur einzulassen.

1.5 Vakuumsystem

Ionenquellenkopfteil, elektrisches Ablenkfeld und magnetisches Ablenkfeld konnten über je eine N_2 -Kühlfalle und eine Öldiffusionspumpe gesondert evakuiert werden. Die Apparatur war nicht ausheizbar. Der Druck betrug durchschnittlich 1 bis $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Die vakuummäßige Verbindung zwischen Ionenquellenkopfteil und elektrischem Ablenkfeld bestand lediglich aus dem $12 \mu\text{m}$ -Hauptspalt des Apparates. Durch den brennenden Funken konnte im elektrischen Ablenkfeld keine Druckerhöhung nachgewiesen werden.

¹⁶ Die Transparenz einer Linie ist wie folgt definiert:

$$T = \Theta_1 / \Theta_{100} = (P_1 - P_0) / (P_{100} - P_0).$$

Dabei bedeuten:

Θ_1 = der den Photometerspalt durchsetzende und von der Photozelle registrierte Lichtstrom nach Schwächung des Lichtes durch die Meßlinie,

Θ_{100} = der auf die Photozelle auftreffende Lichtstrom des die Photoplatte an einer unbelichteten Stelle in der Nähe der zu messenden Linie durchdringenden Lichtes (unter Berücksichtigung des Plattenschleiers),

P_1 = die dem Photozellenstrom proportionale Skalenablesung im Schwärzungsmaximum der Meßlinie,

P_{100} = Skalenablesung für das die ungeschwätzte Photo-

2. Auswertung der Massenspektren

2.1 Photometrische Methode

2.1.1 Herleitung der Analysengleichung

Die Massenspektren wurden im allgemeinen in Expositionsserien von je 7 Aufnahmen auf einer Platte untereinander gesetzt, wobei sich jeweils zwei aufeinanderfolgende Aufnahmen in den aufgetroffenen Ladungsmengen um etwa einen Faktor 3 voneinander unterschieden.

Die Bestimmung der Schwärzung der Linien eines Massenspektrums erfolgte ganz analog zu den Methoden der optischen Spektroskopie. Für die hier ausgewerteten Massenspektren wurde ein lichtelektrisches Registrier-Photometer älterer Bauart der Firma Zeiss benutzt.

Die Transparenz ${}^m_r T^{n'+}$ im Schwärzungsmaximum einer von n' -fach-geladenen Ionen der Masse m des Elementes r erzeugten Massenlinie ist eine eindeutige Funktion φ von der Gesamtzahl ${}^m_r q^{n'+}$ der n' -fach geladenen Teilchen der Masse m vom Element r , die pro Flächeneinheit auf die Photoplatte gelangen und der Empfindlichkeit ${}^m_r \sigma^{n'+}$ der Photoplatte für diese Ionen, d. h.

$${}^m_r T^{n'+} = \varphi \{ {}^m_r (q \sigma)^{n'+} \} = \varphi \{ {}^m_r (j \kappa \sigma)^{n'+} \} \quad (1)$$

da die Gesamtteilchenzahl ${}^m_r q^{n'+}$ pro Flächeneinheit verstanden werden kann als das Produkt aus Flächendichte ${}^m_r j^{n'+}$ der Teilchen pro Expositionseinheit und der dazugehörigen Exposition κ ¹⁸; dies wird zu einer Linie mit der effektiven Fläche ${}^m F^{n'+}$ führen. Damit ist

$${}^m_r T^{n'+} = \varphi \{ {}^m_r \left(\frac{I}{F} \sigma \kappa \right)^{n'+} \}, \quad (2)$$

$$\text{wobei } {}^m_r j^{n'+} = {}^m_r I^{n'+} / {}^m F^{n'+} \quad (3)$$

und ${}^m_r I^{n'+}$ den pro Expositionseinheit ($\kappa = 1$) eine Linie mit der effektiven Fläche ${}^m F^{n'+}$ verursachende Teilchenstrom n' -fach-geladener Ionen der Masse m

platte in der Nähe der Meßlinie durchsetzende Licht, P_0 = Skalenablesung bei vollkommen geschwätzter Platte. Der Zusammenhang zwischen Transparenz und Schwärzung ist gegeben durch $S = \log(1/T)$.

¹⁷ Die runde Klammer wurde hier aus Gründen der Übersichtlichkeit eingeführt. Dies führt bezüglich der benutzten Notation zu einer gewissen Inkonsistenz, da im allgemeinen nicht alle in der Klammer stehenden Größen von sämtlichen vor und hinter der Klammer erscheinenden Indizes abhängen.

¹⁸ Auch die Expositionen κ sind nicht von den Indizes m , r und n' abhängig, sondern von Aufnahme zu Aufnahme verschieden, was durch einen Expositionsindex i , falls nötig, angezeigt wird (s. Abschn. 2.124).

vom Element r darstellt. Der Gesamtstrom ${}^m_r I^{n'+}$ ist aber direkt proportional der Konzentration $K(r)$ des Elementes r in der Probe, der Häufigkeit ${}^m_r h$ des Isotops der Masse m dieses Elementes und einer Größe ${}^m_r \varepsilon^{n'+}$, die im folgenden als „Ergiebigkeit“ des Funkens für n' -fach-geladene Ionen der Masse m vom Element r bezeichnet wird¹⁹:

$${}^m_r I^{n'+} \sim K(r) {}^m_r h {}^m_r \varepsilon^{n'+}. \quad (4)$$

Die Ergiebigkeit des Funkens ist dabei definiert durch

$${}^m_r \varepsilon^{n'+} = C ({}^m_r I^{n'+} / {}^m_r h K(r)), \quad (5)$$

wobei C eine von den Apparateparametern abhängige Konstante ist, die jedoch bei der später durchzuführenden Quotientenbildung zwischen dieser Größe für den Standard und das zu analysierende Element herausfällt.

Die Substitution von Gl. (4) in Gl. (2) ergibt

$${}^m_r T^{n'+} = \varphi \left\{ K(r) {}^m_r \left(\frac{h \kappa \varepsilon \sigma}{F} \right)^{n'+} \right\}. \quad (6)$$

Für die Transparenz einer Linie, erzeugt von n'' -fach geladenen Ionen der Masse μ vom Element s , gilt entsprechend

$${}^\mu_s T^{n''+} = \varphi \left\{ K(s) {}^\mu_s \left(\frac{h \kappa \varepsilon \sigma}{F} \right)^{n''+} \right\}. \quad (7)$$

Zum Vergleich der Konzentrationen zweier Elemente r und s sollen die Linien der n' -fach geladenen Ionen des Elementes r und die der n'' -fach geladenen Ionen des Elementes s herangezogen werden. Die verschiedenen Expositionen ${}^m_r \varepsilon^{n'+}$ und ${}^\mu_s \varepsilon^{n''+}$ führen zu gleichen Schwärzungen für beide Linien, wenn die folgende Beziehung erfüllt ist²⁰:

$$K(r) {}^m_r \left(\frac{h \kappa \varepsilon \sigma}{F} \right)^{n'+} = K(s) {}^\mu_s \left(\frac{h \kappa \varepsilon \sigma}{F} \right)^{n''+}. \quad (8)$$

Wird noch für die effektive Linienfläche das Produkt aus Linienbreite und effektiver Linienlänge eingeführt, so ergibt sich aus Gl. (8) sofort die Analysengleichung

$$K(r) = K(s) \frac{{}^m_r (B L)^{n'+}}{\mu (B L)^{n''+}} \cdot \frac{{}^\mu_s (h \kappa \varepsilon \sigma)^{n''+}}{{}^m_r (h \kappa \varepsilon \sigma)^{n'+}}. \quad (9)$$

¹⁹ Der Index m für eine mögliche Massenabhängigkeit der Ergiebigkeit wird weiterhin beibehalten, obwohl bisher keine Isotopenfraktionierungseffekte festgestellt worden sind.

²⁰ Es wird hier die Gültigkeit des BUNSEN-ROSCOESEN Reziprozitätsgesetzes vorausgesetzt. Über diese Voraussetzungen finden sich in der Literatur widersprüchliche Angaben^{21, 22}. Kürzlich veröffentlichte genauere Messungen des SCHWARZSCHILD-Exponenten zeigten jedoch²³, daß für die von diesen Autoren benutzte Ilford Q 2-Emulsion das Reziprozitätsgesetz auf etwa 1% erfüllt war.

2.12 Bestimmung der Quotienten der Analysengleichung

2.121 Das Verhältnis der Linienbreiten

Aus der Theorie des MATTAUCH-HERZOGSchen Massenspektrographen geht hervor, daß bei gut justiertem Apparat die Lateralvergrößerung proportional den Ionenbahnradien ist. Die Ionenbahnradien sind aber proportional den Wurzeln aus ihren Massen. Daraus folgt für den Quotienten der Linienbreiten für n' -fach bzw. für n'' -fach geladene Ionen der Masse m bzw. μ :

$${}^m B^{n'+} / {}^\mu B^{n''+} = \sqrt{(m/n') / (\mu/n'')}^{24}. \quad (10)$$

Bei gestörter Ionenoptik muß die Breite der Linien als Funktion ihrer Lage auf der Platte experimentell bestimmt werden, um die Linienbreiten-Korrektur richtig ausführen zu können.

2.122 Das Verhältnis der effektiven Linienlängen

Besitzt ein Massenspektrograph keine Fokussierung in Richtung der magnetischen Feldlinien (z-Fokussierung), so wird der Ionenstrahl vom Eingangsspalt aus divergent in z-Richtung den Apparat durchlaufen und in seiner Bahn nur durch die im Strahlengang befindlichen Aperturen begrenzt. Unter der „effektiven Linienlänge“ soll die Länge verstanden werden, die eine Linie haben würde, wenn der Ionenstrahl ungehindert den Apparat vom Eintrittsspalt bis zur Photoplate durchläufe. Divergent verlaufende Ionen werden mithin eine Vergrößerung der effektiven Linienlängen proportional ihrer Flugbahnlängen vom Eintrittsspalt bis zur Photoplate bewirken. Die effektive Länge einer Linie von n' -fach-geladenen Ionen der Masse m wird sich folglich aus zwei Anteilen berechnen:

- a) aus der für alle Ionen gleichen Flugbahnlänge l vom Hauptspalt des Apparates bis zum Eintrittsspalt der Ionen in das Magnetfeld ($l = 74,5$ cm bei dem hier verwendeten Massenspektrographen);

²¹ H. LICHTBLAU, Phys. Z. **41**, 82 [1940].

²² H. LICHTBLAU u. J. MATTAUCH, Z. Phys. **117**, 502 [1941].

²³ J. FRANZEN u. E. HEREDA, Z. Naturforsch. **17 a**, 476 [1962].

²⁴ Der Radius r , den ein Ion der Ladung ne und der Masse m mit der Voltgeschwindigkeit V in einem homogenen Magnetfeld beschreibt, ist gleich $r = (k/H) \sqrt{(m/n)} V$ ($k = \text{Konstante}$). Somit ist $r \sim \sqrt{m/n}$ und ein n -fach-geladenes Ion der Masse m erscheint auf der Photoplate bei der virtuellen Masse m/n .

b) aus der dem Bahnradius r proportionalen Flugbahnlänge $\frac{1}{2} \pi r$ vom Eintrittspunkt der Ionen in das Magnetfeld bis zum Auftreffpunkt auf der Photoplate. Es ist aber $r = p \sqrt{m/n'}$ ²⁴. Durch Ausmessung der Photoplate und aus den Abmessungen des Apparates läßt sich p für die zu einer Aufnahme benutzten Feldstärken bestimmen.

Damit erhält man für den Quotienten der durch n' -fach-geladene Ionen der Masse m erzeugten effektiven Linienlänge zur effektiven Linienlänge der durch n'' -fach-geladene Ionen der Masse μ verursachten Linie den Ausdruck

$$\frac{m L^{n'+}}{\mu L^{n''+}} = \frac{l + \frac{1}{2} \pi p \sqrt{m/n'}}{l + \frac{1}{2} \pi p \sqrt{\mu/n''}}. \quad (11)$$

Dabei wurde die Länge des Eintrittsspalt klein gegenüber der effektiven Länge der Linien auf der Photoplate angenommen.

Für die in dieser Arbeit ausgewerteten Spektren gelten für die beiden benutzten Feldeinstellungen

$$\frac{1}{2} \pi p_1 = 4,95$$

(für die Spektren im Massenbereich $5 \leq (m/n') \leq 60$) und

$$\frac{1}{2} \pi p_2 = 2,55$$

(für die Spektren im Massenbereich $18 \leq (m/n') \leq 225$),

$$l = 74,5.$$

2.123 Das Verhältnis der Isotopenhäufigkeiten $\frac{m}{r} h / \frac{\mu}{s} h$

Die Isotopenhäufigkeiten können direkt einer geeigneten Tabelle entnommen werden²⁵.

2.124 Das Verhältnis der Expositionen $\frac{\mu}{s} \mathcal{K}^{n''+} / \frac{m}{r} \mathcal{K}^{n'+}$

Die Expositionen \mathcal{K} werden direkt gemessen. Es kann aber im allgemeinen nicht damit gerechnet werden, daß die Exposition $\frac{m}{r} \mathcal{K}^{n'+}$ für ein Isotop der Masse m vom Element r auf der Photoplate eine Linie mit exakt der gleichen Schwärzung liefert wie die Exposition $\frac{\mu}{s} \mathcal{K}^{n''+}$ für die Isotopenlinie des Elementes s mit der Masse μ . Zur Durchführung einer quantitativen Analyse aus einem Massenspektrum ist aber erforderlich, Linien gleicher Schwärzung miteinander zu vergleichen. Von den vom Monitor

angezeigten und willkürlich gewählten Expositionen $\mathcal{K}_1, \mathcal{K}_2, \dots, \mathcal{K}_i$ der Photoplate (s. Abb. 3) soll also diejenige Exposition $\frac{\mu}{s} \mathcal{K}^{n''+}$ bestimmt werden, die bei einer Linie der Masse μ des Vergleichselementes s (zweckmäßigerweise des Träger- oder Matrixelementes) zu einer vorgegebenen Schwärzung führt. Sodann ist die Exposition $\frac{m}{r} \mathcal{K}^{n'+}$ zu ermitteln, die erforderlich gewesen wäre, die betrachtete Linie des Elementes r auf die exakt gleiche Schwärzung zu bringen. Die Bestimmung der Expositionen $\frac{\mu}{s} \mathcal{K}^{n''+}$ und $\frac{m}{r} \mathcal{K}^{n'+}$ erfolgt am besten durch graphische Interpolation der \mathcal{K}_i 's. Werden die Transparenzwerte im Schwärzungsmaximum der betrachteten Massenlinie gegen die Logarithmen der dazugehörigen \mathcal{K}_i -Werte aufgetragen, so erhält man eine Schar von Transparenzkurven $\frac{m}{r} T^{n'+} = f(\log \mathcal{K}_i)$ und $\frac{\mu}{s} T^{n''+} = f(\log \mathcal{K}_i)$ (siehe Abb. 4). Die Transparenzkurven zeigen in ihrem linearen Abschnitt für die durch n -fach-geladene Ionen erzeugten Linien aller Elemente (innerhalb der photometrischen Meßgenauigkeit und der Schwankungen der Emulsionseigenschaften) die gleiche Steigung. Auch konnten bisher (ebenfalls innerhalb der Meßgenauigkeit) keine nennenswerten Steigungsunterschiede in den linearen Abschnitten der Transparenzkurven für Ionen verschiedener Ladungszustände festgestellt werden. Hingegen macht sich mit steigender Ionenmasse eine Verringerung der Sättigungsschwärzung der photographischen Emulsion bemerkbar, d. h. der untere Abschnitt der Transparenzkurven wird mit steigender Ionenmasse angehoben (siehe Abb. 5). Die Gleichheit der Form der Transparenzkurven in der Umgebung des linearen Teils hat zur Folge, daß Unterschiede in den Häufigkeiten einzelner Ionensorten in Verschiebungen der entsprechenden Transparenzkurven parallel zur Abszisse zum Ausdruck kommen. Das gesuchte Expositionsverhältnis $\frac{\mu}{s} \mathcal{K}^{n''+} / \frac{m}{r} \mathcal{K}^{n'+}$ ergibt sich damit sofort aus dem gegenseitigen Abstand der linearen Teile der Transparenzkurven $\frac{\mu}{s} T^{n''+}$ und $\frac{m}{r} T^{n'+}$ in Abszissenrichtung.

In den hier beschriebenen Spektrenauswertungen wurde der Vergleich stets bei einer Transparenz von $T_0 = 0,65$ (entsprechend einer Schwärzung von $S = 0,19$) durchgeführt. Die Wahl dieses Wertes unterlag den folgenden Gesichtspunkten:

- T_0 sollte im linearen Teil der Transparenzkurven liegen. Für Ilford Q1-, Q2- und Q3-Emulsionen verlaufen die Transparenzkurven angenähert linear im Bereich $0,40 \leq T \leq 0,80$ (das heißt $0,11 \leq S \leq 0,40$);

²⁵ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Aufl., 1. Bd., 5. Teil, p. 70–181, Springer-Verlag, Berlin 1952. — Nuklidkarte, Bundesministerium f. Atomkernenergie, Bad Godesberg, 2. Aufl.

- b) andererseits sollte T_0 zum besseren Ausgleich statistischer Schwankungen der Korndichteverteilung der Emulsion und der damit verbundenen erhöhten photometrischen Meßgenauigkeit bei möglichst niederen Transparenzwerten liegen;
- c) zur Schematisierung des Auswertverfahrens soll für alle verwendeten Emulsionen der gleiche T_0 -Wert gewählt werden können.

2.125 Der Quotient $\frac{\mu}{s}(\varepsilon \sigma)^{n''+} / \frac{\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+}$

Die Konzentrationen $K(s)$ und $K(r)$ sind mit der Eichsubstanz vorgegeben, die Quotienten der Linienbreiten und der effektiven Linienlängen können nach Gl. (10) und (11) berechnet werden. Das Verhältnis der Expositionen $\frac{\mu}{s} \mathcal{Z}^{n''+} / \frac{\mu}{r} \mathcal{Z}^{n'+}$, für welche Linien mit gleicher Schwärzung auftreten, wird direkt gemessen bzw. nach dem Verfahren der graphischen Interpolation der Transparenzkurven bestimmt (s. 2.124). Damit sind in der Analysengleichung (9) alle Größen bestimmt bis auf den Quotienten $\frac{\mu}{s}(\varepsilon \sigma)^{n''+} / \frac{\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+}$, der das Verhältnis des Produktes aus den Ergiebigkeiten des Funkens ε und den photographischen Empfindlichkeiten σ darstellt.

Über die Empfindlichkeit photographischer Platten liegen zwar einige Untersuchungen vor²⁶⁻³⁰, doch lassen sich aus diesen die Verhältnisse $\frac{\mu}{s} \sigma^{n''+} / \frac{\mu}{r} \sigma^{n'+}$ noch nicht in zufriedenstellender Weise gewinnen. Mit Hilfe von Eichsubstanzen ist jedoch das Produkt $\varepsilon \sigma$ bestimmbar. Aus Gl. (9) folgt

$$\frac{\frac{\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+}}{\frac{\mu}{s}(\varepsilon \sigma)^{n''+}} = \frac{K(s)}{K(r)} \frac{\mu(BL)^{n'+} \frac{\mu}{s}(h\mathcal{Z})^{n''+}}{\mu(BL)^{n''+} \frac{\mu}{r}(h\mathcal{Z})^{n'+}} \quad (12)$$

Es wird also hier, bis zur Klärung der mit der Empfindlichkeit photographischer Emulsionen zusammenhängenden Fragen, auf die getrennte Bestimmung der Quotienten $\frac{\mu}{s}(\varepsilon)^{n''+} / \frac{\mu}{r}(\varepsilon)^{n'+}$ und $\frac{\mu}{s}(\sigma)^{n''+} / \frac{\mu}{r}(\sigma)^{n'+}$ verzichtet. Eine Auftrennung des Produktes ließe sich jedoch bei zusätzlichem elektrometrischem Ionennachweis erzielen (s. 2.3).

Die Bestimmung des Quotienten $\frac{\mu}{s}(\varepsilon \sigma)^{n''+} / \frac{\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+}$ und weiterer daraus abgeleiteter Größen aus Eichaufnahmen für 7 bzw. 13 respektive 17 verschiedene Elemente wird in den Abschnitten 3.31, 3.32 und 4 näher besprochen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengestellt.

2.126 Definitionen weiterer in dieser Arbeit benutzter Größen

- a) Das Produkt aus der Ergiebigkeit des Funkens $\frac{\mu}{r} \varepsilon^{n'+}$ und der photographischen Empfindlichkeit $\frac{\mu}{r} \sigma^{n'+}$ für n' -fach-geladene Ionen der Masse m vom Element r wird im folgenden als *Empfindlichkeit des Analysenverfahrens zum Nachweis des Elementes r mit Hilfe n' -fach-geladener Ionen* bezeichnet.
- b) Der Quotient $\frac{\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+} / \frac{\mu}{s}(\varepsilon \sigma)^{n''+}$ wird für den Fall $n = n' = n''$ definiert als die *Elementempfindlichkeit* für n -fach geladene Ionen, d. h. es wird die Empfindlichkeit des Nachweisverfahrens für das Element r mit der Empfindlichkeit des Nachweisverfahrens für das Vergleichselement s für Ionen der gleichen Ladung n verglichen.
- c) Der Quotient $\frac{\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+} / \frac{\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n''+}$ wird für den Fall $n'' = 1$ definiert als die *normierte Ionisationsempfindlichkeit*, d. h. es wird die Empfindlichkeit des Verfahrens für die Ionen eines Elementes im Ladungszustand n' verglichen mit der Empfindlichkeit des Verfahrens für einfach-geladene Ionen des gleichen Elementes. Ist $n'' \neq 1$, so wird der Quotient $\frac{\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+} / \frac{\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n''+}$ die *relative Ionisationsempfindlichkeit* genannt.

2.127 Auswertungsbeispiel zur Bestimmung von $\frac{\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+} / \frac{\mu}{s}(\varepsilon \sigma)^{n''+}$

Gesucht seien die im Abschn. 2.126 b definierten *Elementempfindlichkeiten* $\frac{\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+} / \frac{\mu}{s}(\varepsilon \sigma)^{n''+}$ für $n = 1$ und $n = 2$ einiger Isotope des Molybdäns (r), bezogen auf die Isotopenlinie der Masse $\mu = 57$ des Matrixelementes Eisen (s). Die Abb. 3 * zeigt einen Ausschnitt im Massenbereich 46 bis 61 eines Massenspektrums, welches mit dem Gleichstrom-Abreißfunken zwischen zwei Elektroden aus einer Eichlegierung erzeugt wurde³¹. Aus Platzgründen können die Linien der Mo^+ -Gruppe und die Linie von $^{57}\text{Fe}^{2+}$ nicht auf der gleichen Aufnahme gezeigt werden. Die photometrisch ermittelten Transparenzwerte (in %) der betrachteten Linien sind zusammen mit den dazugehörigen \mathcal{Z}_i -Werten und deren Logarithmen in Tab. 1 angegeben. Abb. 4 zeigt die Kurvenschar $\frac{m}{M_0} T^{n+} = f(\log \mathcal{Z}_i)$ für $m = 94, 95, 96$ und 98 ,

²⁶ E. BURLEFINGER u. H. EWALD, Z. Naturforschg. **16 a**, 430 [1961].

²⁷ W. RUDLOFF, Z. Naturforschg. **16 a**, 1263 [1961]; **17 a**, 414 [1962].

²⁸ H. WAGNER, Dissertation, Universität Jena, 1960.

²⁹ P. JANSEN, Dissertation, Universität Mainz, 1963.

³⁰ E. B. OWENS, Appl. Spectroscopy **16**, 148 [1962].

³¹ Zusammensetzung der Probe s. Tab. 3.

* Abb. 3, 4, 5 und 8 a, b auf Tafel S. 932 a, b.

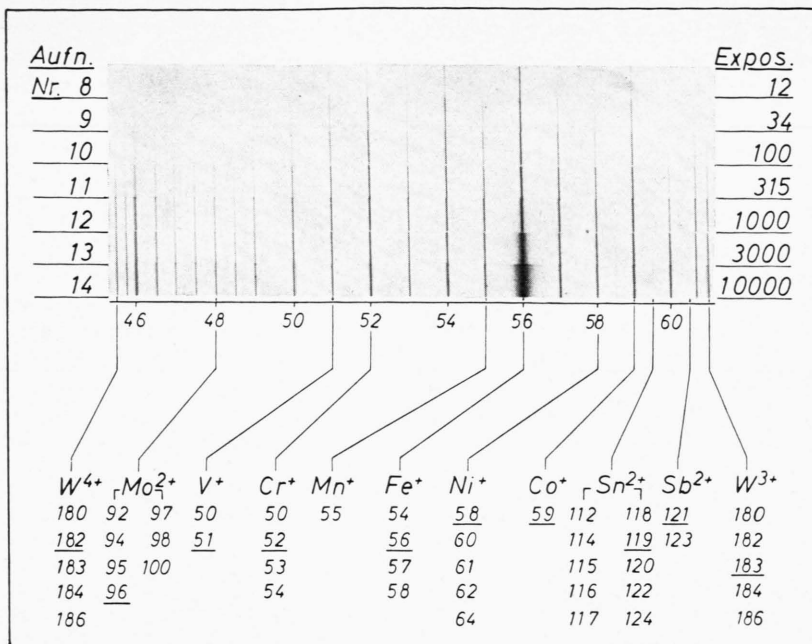


Abb. 3. Ausschnitt aus einem Massenspektrum der Cr-Co-Mo-V-W(1) Analysenkontrollprobe (Platte 276/II). Die Expositionen κ_i sind die zu den einzelnen Aufnahmen des Spektrums gehörigen Integrator-Ablesungen (willkürliche Einheiten). 1000 Integrator-(Expositions-) Einheiten entsprechen einer Monitorladung von $8,3 \cdot 10^{-9}$ C. Die Massenzahlen der gekennzeichneten Linien sind in der Identifizierung des Spektrums unterstrichen.

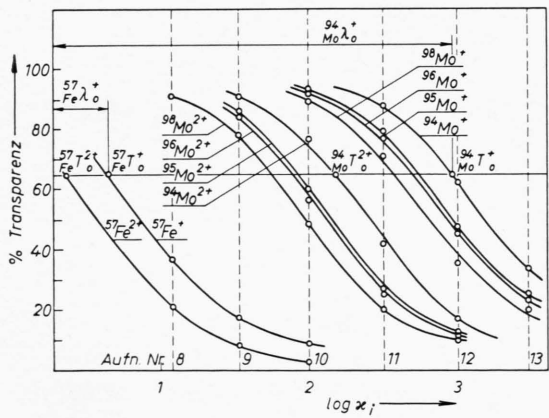


Abb. 4. Schar von Transparenzkurven ${}_m^r Tn^{+}$ und ${}_s^u Tn^{+} = f(\log z_i)$ einiger Isotopenlinien von Mo^+ und Mo^{2+} und der Linien ${}_{57}^{56}\text{Fe}^+$ und ${}_{57}^{56}\text{Fe}^{2+}$. Die Koordinatendifferenzen der Punkte ${}_m^r \text{To}^{n+}$ sind ein direktes Maß für die Häufigkeitsverhältnisse der Mo-Isotope. Die zur Vereinfachung der Auswertung eingeführten Werte $m\lambda_0^{n+}$ sind in Tab. 2 erläutert.

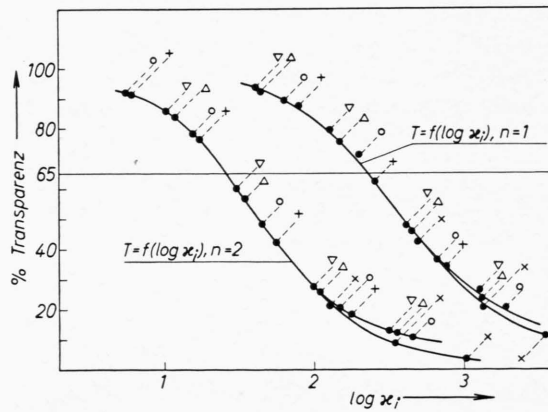
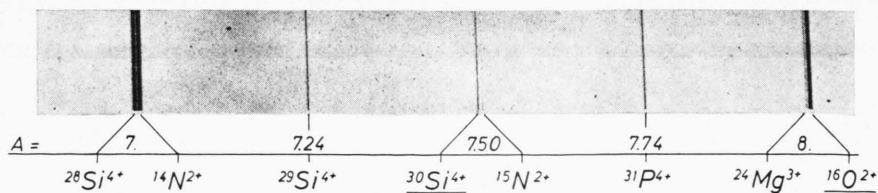
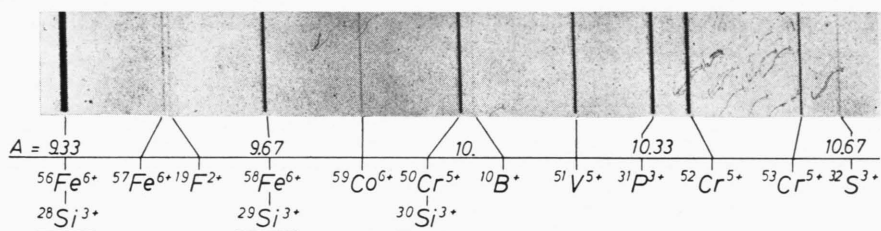
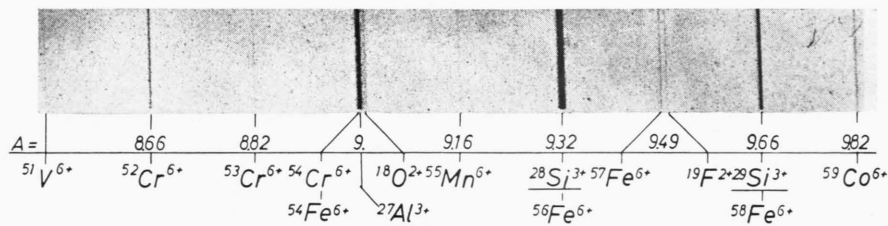


Abb. 5. Mittlere Transparenzkurven $\overline{m} T^{n+} = f(\log z_i)$ für einfach- und zweifach-geladene Ionen aus den Meßpunkten der Abb. 4. Wegen der gleichen Form der Transparenzkurven verschiedener Ionenarten in der Umgebung ihres geradlinigen Teiles läßt sich durch abszissenparalleles Verschieben der Transparenzwerte der einzelnen Linien von Abb. 4 die mittlere Transparenzkurve konstruieren. Durch die geringere Sättigungsschwärzung der Photoplatte mit steigender Ionenmasse sind die unteren Teile der Transparenzkurven für die Mo-Isotope bezüglich des Verlaufs der Kurve für Fe etwas angehoben. \times ^{57}Fe ; $+$ ^{94}Mo ; \triangle ^{95}Mo ; ∇ ^{96}Mo ;
 \bigcirc ^{98}Mo .



Platte Nr. 283-1-Sy, Aufn. 7

Cr-Co-Mo-V-W(1)-Eisenlegierung



Platte Nr 283-1-Sy, Aufn. 7

Cr-Co-Mo-V-W(1)-Eisenlegierung

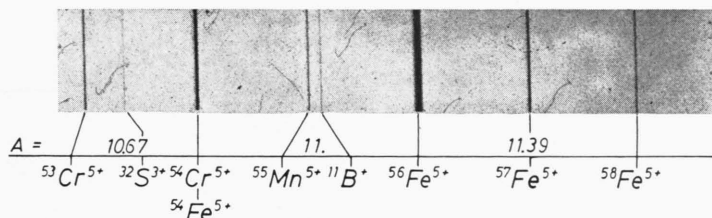


Abb. 8. Ausschnitt aus einem Massenspektrum der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W(1) im niederen Massenbereich. Auf den Originalplatten sind die Multipletts $^{28}\text{Si}^{4+}-^{14}\text{N}^{2+}$, $^{54}\text{Fe}^{6+}-^{27}\text{Al}^{3+}-^{18}\text{O}^{2+}$, $^{28}\text{Si}^{3+}-^{56}\text{Fe}^{6+}$ und $^{29}\text{Si}^{3+}-^{58}\text{Fe}^{6+}$ gut getrennt. Die jeweils am intensitätsstärksten im Massenspektrum erscheinende Linie ist in der Beschriftung des Spektrums unterstrichen.

Aufn. Nr.	z_i	$\log z_i$	% Transparenz					% Transparenz				
			$^{94}\text{Mo}^+$	$^{95}\text{Mo}^+$	$^{96}\text{Mo}^+$	$^{98}\text{Mo}^+$	$^{57}\text{Fe}^+$	$^{94}\text{Mo}^{2+}$	$^{95}\text{Mo}^{2+}$	$^{96}\text{Mo}^{2+}$	$^{98}\text{Mo}^{2+}$	$^{57}\text{Fe}^{2+}$
8	12	1,079	—	—	—	—	37,0	—	—	—	91,0	21,0
9	34	1,531	—	—	—	—	18,0	91,0	86,0	84,0	78,5	8,5
10	100	2,000	—	93,0	92,2	89,0	9,0	76,5	60,0	57,0	48,5	3,0
11	315	2,498	87,5	79,5	77,0	71,0	—	42,0	27,0	25,5	20,0	—
12	1000	3,000	62,5	47,5	45,5	35,5	—	17,0	12,5	11,5	10,5	—
13	3000	3,477	34,0	25,5	23,5	20,0	—	—	—	—	—	—

Tab. 1. Photometer-Meßwerte der Linientransparenzen $^{57}_{\text{Fe}}T^{n'+}$, $n'=1$ und 2, einiger Mo-Isotope und der Transparenzen $^{57}_{\text{Fe}}T^{n'+}$ für $n'=1$ und 2. Die Spalte 3 der Tabelle enthält die Logarithmen der Integrator-(Expositions-)Einheiten z_i aus Spalte 2.

$n=1$ und 2 und die Kurven $^{57}_{\text{Fe}}T^{n'+} = f(\log z_i)$, $n=1$ und 2. Die über $\log z_i$ aufgetragenen Transparenzwerte einer Massenlinie können bei hinreichender Meßgenauigkeit direkt durch eine glatte Kurve miteinander verbunden werden. Die Möglichkeit eines Ausgleichs der den Punkten der Abb. 4 anhaftenden Meßfehler auf Grund der Formgleichheit verschiedener Transparenzkurven ist in Abb. 5 angedeutet. Hier sollen jeweils nur die T -Kurven erwähnt werden, die sich aus den Expositionsserien einer Platte ergeben. In die Steigung der Wendetangente der Transparenzkurven geht nicht nur die Absolutempfindlichkeit der photographischen Schicht ein, die sogar für verschiedene Platten gleicher Emulsionsnummer stark variieren kann²⁷, sondern auch die jeweiligen Entwicklungsbedingungen der Platte sowie deren Vorgeschichte. Die bisherigen Messungen zeigen, daß die Transparenzkurven für verschiedene Linien eines Massenspektrums innerhalb der Meßfehler zumindest für Ionen gleicher Ladung in der Umgebung des geradlinigen Teils stets die gleiche Form haben, so daß sie durch eine Parallelverschiebung in Abszissenrichtung miteinander zur Deckung gebracht werden können. Um diese gemeinsame Gestalt der Transparenzkurven möglichst genau festzulegen, können die Meßpunkte für die verschiedenen beobachteten Linien, etwa durch parallel zur Abszisse der Abb. 4 verschobenes Transparenzpapier, zu einer einzigen Kurve vereinigt werden.

Im allgemeinen werden bei der Auswertung einer größeren Zahl von Linien weit mehr Punkte zur Ermittlung der gemeinsamen Form dieser Transparenzkurven zur Verfügung stehen als in Abb. 4 gezeigt, da hier die Ausgleichskurve nur mit der verhältnismäßig geringen Zahl von Transparenzwerten aus Tab. 1 konstruiert wurde. Die Vergleichstransparenz von $T_0=65\%$ ist in Abb. 4 als Gerade parallel der Abszisse eingetragen. Aus Gründen der

Übersichtlichkeit werden die abszissenparallelen Abstände der linearen Teile der Transparenzkurven nicht direkt abgelesen, sondern als Differenz der Abstände $^{57}_{\text{Fe}}\lambda^{n'+}$ und $^{57}_{\text{Fe}}\lambda^{n'+}$ der Punkte $^{57}_{\text{Fe}}T^{n'+}$ und $^{57}_{\text{Fe}}T^{n'+}$ von einer willkürlich gewählten Bezugskoordinate (hier der linke Rand der Abb. 4) bestimmt. Die Tab. 2 zeigt ein Rechenschema, aus dem die Einzelheiten der Ermittlung der gesuchten, auf das Matrixelement Eisen bezogenen Elementempfindlichkeiten hervorgehen. Die Tab. 2 enthält außerdem die normierten Ionisationsempfindlichkeiten (siehe 2.126 c) für $n'=2$ der Elemente Mo und Fe.

2.2 Visuelle Methode

Die visuelle Methode der Auswertung von Massenspektren wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben³²⁻³⁴. Dieser Weg ist insbesondere dann angezeigt, wenn es gilt, einen größenordnungsmäßigen Vergleich mehrerer Versuchsproben durchzuführen oder eine schnelle halb-quantitative Analyse einer unbekannten Versuchsprobe zu erstellen.

Für die visuelle Auswertung wurde in der Regel in der Analysengleichung (9) der Ausdruck

$$\frac{\mu_s(\varepsilon\sigma)^{n'+}}{r(\varepsilon\sigma)^{n'+}} \cdot \frac{m(BL)^{n'+}}{\mu(BL)^{n'+}} = 1$$

gesetzt. Im allgemeinen ist diese Vernachlässigung größenordnungsmäßig richtig; in extremen Fällen kann aber dadurch, zumindest für die mit dem Gleichstrom-Abreißfunken erzeugten Massenspektren, ein Fehler von 1 bis 2 Größenordnungen zustande kommen (s. Tab. 4). Damit vereinfacht sich Gl. (9) zu

$$\frac{K(r)}{K(s)} = \frac{\mu_s(hz)^{n'+}}{r(hz)^{n'+}}. \quad (13)$$

³² R. D. CRAIG, G. A. ERROCK u. J. D. WALDRON, *Advances in Mass Spectroscopy*, Vol. I, Pergamon Press, London 1961, p. 135.

		$^{94}\text{Mo}^+$	$^{96}\text{Mo}^+$	$^{98}\text{Mo}^+$			$^{94}\text{Mo}^{++}$	$^{96}\text{Mo}^{++}$	$^{98}\text{Mo}^{++}$			$^{57}\text{Fe}^+$	$^{57}\text{Fe}^{++}$
+	$\log(\alpha \cdot {}^m B^+)$	0,987	0,991	0,996	+	$\log(\alpha \cdot {}^m B^{++})$	0,836	0,841	0,845	+	$\log(\alpha \cdot {}^{57} B^{n+})$	0,878	0,728
+	$\log(\beta \cdot {}^m L^+)$	1,992	1,993	1,995	+	$\log(\beta \cdot {}^m L^{++})$	1,960	1,961	1,962	+	$\log(\beta \cdot {}^{57} L^{n+})$	1,986	1,941
—	$\log K(\text{Mo})$	3,883	3,883	3,883	—	$\log K(\text{Mo})$	3,883	3,883	3,883	—	$\log K(\text{Fe})$	0,000	0,000
—	$\log \frac{{}^m}{\text{Mo}} h$	2,956	1,218	1,377	—	$\log \frac{{}^m}{\text{Mo}} h$	2,956	1,218	1,377	—	$\log \text{Fe}^{57} h$	2,340	2,340
—	$\log \frac{(\gamma \cdot \frac{{}^m}{g_{\text{Mo}} \lambda_0} \kappa^+) = \frac{{}^m}{g_{\text{Mo}} \lambda_0}}$	2,670	2,400	2,276	—	$\log \frac{{}^m}{g_{\text{Mo}} \lambda_0} (\gamma \cdot \kappa^{++}) = \frac{{}^m}{g_{\text{Mo}} \lambda_0}$	1,880	1,596	1,456	—	$\log \frac{(\gamma \cdot \frac{{}^{57}}{g_{\text{Fe}} \lambda_0} \kappa^{n+}) = \frac{{}^{57}}{g_{\text{Fe}} \lambda_0}}$	0,366	0,084
$\log \frac{{}^m}{\text{Mo}} (\varepsilon \sigma)^+$		3,470	3,483	3,455	$\log \frac{{}^m}{\text{Mo}} (\varepsilon \sigma)^{++}$		4,077	4,005	4,091	$\log \text{Fe}^{57} (\varepsilon \sigma)^{n+}$		4,140	4,245
$\log \frac{({}^{(m)})}{\text{Mo}} (\varepsilon \sigma)^+$			3,469		$\log \frac{({}^{(m)})}{\text{Mo}} (\varepsilon \sigma)^{++}$			4,058		$\log \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^{n+}$		4,140	4,245
—	$\log \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^+$		4,140		—	$\log \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^{++}$		4,245		—	$\log \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^{n+}$	4,140	4,245
$\log \frac{({}^{(m)})}{\text{Mo}} (\varepsilon \sigma)^+ \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^+$			1,330		$\log \frac{({}^{(m)})}{\text{Mo}} (\varepsilon \sigma)^{++} \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^{++}$			1,813		$\log \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^{n+} \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^{n+}$		0,000	0,000
$\frac{({}^{(m)})}{\text{Mo}} (\varepsilon \sigma)^+ \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^+$			0,214		$\frac{({}^{(m)})}{\text{Mo}} (\varepsilon \sigma)^{++} \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^{++}$			0,650		$\frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^{n+} \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^{n+}$		1,000	1,000
$\frac{{}^m}{r} (\varepsilon \sigma)^{n'+} = \frac{K(s)}{K(r)} \frac{{}^m(BL)^{n'+} \frac{{}^\mu}{r} (h \kappa)^{n''+}}{{}^\mu (\varepsilon \sigma)^{n''+}}$					$\log \frac{({}^{(m)})}{\text{Mo}} (\varepsilon \sigma)^{++} \frac{({}^{(m)})}{\text{Mo}} (\varepsilon \sigma)^+$		0,588				$\log \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^{++} \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^+$		0,105
$\frac{{}^m}{r} (\varepsilon \sigma)^{n'+} = \frac{{}^m(BL)^{n+} \frac{{}^\mu}{r} (h \kappa)^+}{{}^\mu (BL)^+ \frac{{}^\mu}{r} (h \kappa)^{n+}}$					$\frac{({}^{(m)})}{\text{Mo}} (\varepsilon \sigma)^{++} \frac{({}^{(m)})}{\text{Mo}} (\varepsilon \sigma)^+$		3,87				$\frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^{++} \frac{({}^{(57)})}{\text{Fe}} (\varepsilon \sigma)^+$		1,27

Tab. 2. Berechnungsbeispiel zur Ermittlung der Elementempfindlichkeiten $\frac{{}^{(m)}}{\text{Mo}}(\varepsilon \sigma)^{n+} / \frac{{}^{(57)}}{\text{Fe}}(\varepsilon \sigma)^{n+}$ für $n=1$ und 2 und der normierten Ionisationsempfindlichkeiten $\frac{{}^{(m)}}{\text{Mo}}(\varepsilon \sigma)^{n+} / \frac{{}^{(m)}}{\text{Fe}}(\varepsilon \sigma)^{n+}$ für $r=\text{Mo}$ und Fe nach den in der Tabelle links unten wiedergegebenen Gleichungen. Die Werte für α mB^{n+} in Zeile 1 ergaben sich aus Gl. (10), die für β mL^{n+} in Zeile 2 aus Gl. (11). Die (unbekannten) Proportionalitätsfaktoren α und β fallen bei der Quotientenbildung (Zeile 9) fort. Die Konzentrationen $K(\text{Mo})$ und $K(\text{Fe})$ (in Atom-Proz., bezogen auf $\text{Fe}=100\%$) der Zeile 3 wurden aus den Angaben für die Probe Cr-Co-Mo-V-W (1) der Tab. 3 errechnet. Die zur Schematisierung des Verfahrens eingeführten Werte $\frac{{}^m}{r} \lambda_0^{n+}$ wurden von einer willkürlich gewählten Bezugsordinate (hier dem linken Rand der Abb. 4) gemessen. Multiplikation dieser λ 's mit einem Maßstabsfaktor g ergibt die Werte von $\log(\gamma \frac{{}^m}{g} \lambda_0 \kappa^{n+})$, wobei γ ein Proportionalitätsfaktor ist. γ ist durch die Wahl der zur Bestimmung von $\frac{{}^m}{g} \lambda_0^{n+}$ herangezogenen Bezugsordinate vorgegeben, entfällt aber bei der Quotientenbildung. Die 7. Zeile enthält die algebraischen Mittelwerte der Logarithmen von $\frac{{}^m}{r}(\varepsilon \sigma)^{n+}$. Da im vorliegenden Beispiel nur das Eisenisotop der Masse 57 ausgewertet wurde, ist dieser Mittelwert hier gleich dem $\log \frac{{}^{57}}{\text{Fe}}(\varepsilon \sigma)^{n+}$ -Wert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Massenindizes m und μ in den über alle Isotopenlinien des Elementes gemittelten Empfindlichkeitswerten beibehalten und in Klammer gesetzt. Die Ergebnisse der Berechnung, die Elementempfindlichkeiten und die normierten Ionisationsempfindlichkeiten, erscheinen in der 10. bzw. in der 12. Zeile der Tabelle.

Aus den Expositionsserien eines Massenspektrums wird eine Linie des Vergleichselementes s ausgewählt, deren Transparenz etwa im linearen Teil der Transparenzkurve liegt, z. B. die $^{57}\text{Fe}^+$ -Linie der 8. Aufnahme in Abb. 3. Sodann wird eine Isotopenlinie des zu analysierenden Elementes ausgewählt, deren Transparenz etwa gleich der der gewählten Vergleichslinie ist, z. B. die Linie $^{53}\text{Cr}^+$ in der 9. Aufnahme der gleichen Abbildung. Mit dem vorgegebenen Verhältnis der Expositionen $\frac{{}^{57}\text{Fe}^+}{^{53}\text{Cr}^+} = 0,35$, dem Verhältnis der Isotopenhäufigkeiten $\frac{{}^{57}\text{Fe}}{^{53}\text{Cr}} h = 0,2$ läßt sich das Verhältnis der Konzentrationen $K(\text{Cr})/K(\text{Fe})$ in der Probe abschätzen zu

$$K(\text{Cr})/K(\text{Fe}) = 7,0\% \text{ (atom.)},$$

in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit dem Analysenwert der benutzten Eichlegierung von 5,36% (atom., bezogen auf $\text{Fe}=100\%$).

Wesentlich verbessert wird das visuelle Verfahren durch Benutzung der in Tab. 4 angegebenen Werte der Elementempfindlichkeiten, die in Abschn. 3.31 genauer behandelt werden. Damit erweitert sich Gl. (13) zu

$$\frac{K(r)}{K(s)} = \frac{{}^\mu}{r} \frac{(h\kappa)^{n''+} \frac{{}^\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+}}{(h\kappa)^{n'+} \frac{{}^\mu}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+}} \quad (14)$$

Aus Tab. 4 folgt $\frac{{}^{57}}{\text{Fe}}(\varepsilon \sigma)^+ / \frac{{}^{53}}{\text{Cr}}(\varepsilon \sigma)^+ = 0,78$, und man erhält $K(\text{Cr})/K(\text{Fe}) = 5,4\%$ (atom.) (verglichen mit 5,36% (atom.) aus der Eichanalyse).

Sollen auch die mehrfach-geladenen Ionen zur Analyse herangezogen werden, so benutzt man die modifizierte Analysengleichung

$$\frac{K(r)}{K(s)} = \frac{\mu_s(h\kappa)^{n''+}}{r^m(h\kappa)^{n'+}} \cdot \frac{\mu_s(\varepsilon\sigma)^{n''+}}{r^m(\varepsilon\sigma)^{n'+}} \cdot \frac{\mu_s(\varepsilon\sigma)^{n''+}}{s^m(\varepsilon\sigma)^{n'+}}, \quad (15)$$

wobei die Ionisationsempfindlichkeiten $\mu_s(\varepsilon\sigma)^{n''+}/s^m(\varepsilon\sigma)^{n'+}$ der Tab. 5 zu entnehmen sind (s. Abschn. 3.32).

Als Beispiel sei die Konzentration $K(\text{Mo})$ in der Probe relativ zu $K(\text{Fe}) = 100\%$ (atom.) gesucht. In Abb. 3 weist die $^{57}\text{Fe}^+$ -Linie der 8. Aufnahme etwa die gleiche Transparenz auf wie die $^{97}\text{Mo}^{2+}$ -Linie der 11. Aufnahme. Somit ist der Expositionsquotient $^{57}_{\text{Fe}}(\kappa)^+ / ^{97}_{\text{Mo}}(\kappa)^{2+} = 0,038$. Der Quotient der Isotopenhäufigkeiten ist $^{57}_{\text{Fe}}h / ^{97}_{\text{Mo}}h = 0,233$. Aus Tab. 5 folgt $^{57}_{\text{Fe}}(\varepsilon\sigma)^+ / ^{57}_{\text{Fe}}(\varepsilon\sigma)^{2+} = 0,714$ und aus Tab. 4 ergibt sich $^{57}_{\text{Fe}}(\varepsilon\sigma)^{2+} / ^{97}_{\text{Mo}}(\varepsilon\sigma)^{2+} = 1,30$. Mit diesen Werten folgt aus Gl. (15):

$$K(\text{Mo})/K(\text{Fe}) = 0,82\% \text{ (atom.)}$$

in guter Übereinstimmung mit dem Analysenwert von 0,77% (atom.).

In der Regel ist jedoch die Übereinstimmung des durch visuelle Abschätzung erhaltenen Analysenwertes mit der Eichanalyse der Legierung nicht so gut wie in diesen beiden Beispielen. Eine größere Zahl von Abschätzungen lieferte Schätzwerte, die mit den Eichwerten der Legierung auf durchschnittlich 40% übereinstimmen. Daher wird bei erhöhten Ansprüchen an Analysengenauigkeit stets die photometrische der visuellen Methode der Plattenauswertung vorzuziehen sein.

2.3 Elektrometrische Messungen

Wird an Stelle der Photoplatte ein Auffänger zum Ionennachweis benutzt^{11, 5, 14}, so tritt in der Analysengleichung (9) an Stelle des Quotienten der photographischen Empfindlichkeiten $\mu_s(\sigma)^{n''+}/r^m(\sigma)^{n'+}$ das Verhältnis der Ladungen n''/n' . Daher ist bei zusätzlicher elektrometrischer Messung durch Auftrennung des Produktes $(\varepsilon\sigma)$ sowohl ε als auch σ separat bestimmbar.

Bei Verwendung eines Multipliers zum Ionennachweis tritt an Stelle von $\mu_s(\sigma)^{n''+}/r^m(\sigma)^{n'+}$ das Verhältnis der Multiplierempfindlichkeiten für die verschiedenen Ionenarten. Bei Ionenstrommessungen ist der Expositionsquotient $\mu_s(\kappa)^{n''+}/r^m(\kappa)^{n'+}$ gleich 1 zu setzen.

³³ H. HINTENBERGER, Arch. Eisenhüttenwesen 33, 255 [1962].

3. Versuche

3.1 Probenmaterialien

Die Zusammensetzung der beiden Eichlegierungen, die für die vorliegende Untersuchung benutzt wurden, ist in Tab. 3 angegeben. Die Analysenwerte stellen nach Angabe der Hersteller Mittelwerte aus einer größeren Zahl naßchemischer und spektralanalytischer Analysen verschiedener Laboratorien dar.

	Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W (1) MPI f. Eisenforsch.	Spectrographic Standard 442 National Bureau of Standards, Washington, D. C.
	[%]	[%]
C	0,92 ₂ ± 0,00 ₆	—
Si	0,19 ₄ ± 0,00 ₇	(0,09)
Mn	0,25 ₈ ± 0,01 ₃	2,88
Cr	3,90 ₂ ± 0,02 ₇	16,1
Co	2,99 ₂ ± 0,02 ₇	0,13
Mo	1,03 ₈ ± 0,03 ₅	0,12
V	2,26 ₂ ± 0,04 ₄	0,032
W	9,93 ₇ ± 0,06 ₅	(0,08)
Cu	0,20 ₁ ± 0,01 ₃	0,11
Ni	—	9,9
Sn	—	0,003 ₅
Ti	—	0,002
B	—	0,0005
Pb	—	0,001 ₇
Nb	—	0,03 ₂
Zn	—	(0,003)
Zr	—	(0,004)
Ta	—	(0,000 ₆)

Tab. 3. Eichanalyse der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W(1) vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, und des „Spectrographic Stainless Steel Standard No. 442“ vom National Bureau of Standards, Washington, D.C., USA. Die Konzentrationen sind in Gew.-Proz. angegeben. Die in Klammern gesetzten Werte sind als Näherungswerte zu betrachten („not certified“).

3.2 Monitoranzeige, Materialverbrauch und Homogenität der Proben

Bei der Erzeugung der Expositionsserien wurden die Expositionen jeweils so bemessen, daß die Transparenzwerte der interessierenden Linien des Massenspektrums im linearen Teil der Kurven für $^m_r T^{n'+}$ und $^m_s T^{n'+}$ liegen. Ein Unterschied um einen Faktor von etwa 2 bis 4 in der Exposition zwischen zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen einer Serie erwies sich im allgemeinen als hinreichend. Hin-

³⁴ R. BROWN, R. D. CRAIG u. R. M. ELLIOT, Advances in Mass Spectroscopy, Vol. II, Pergamon Press, London 1963, p. 141.

gegen wird sich der erforderliche Bereich, der durch die Aufnahmen zu überdecken ist, nach der Konzentration der zu analysierenden Elemente in der Probe richten. Für die in dieser Arbeit ausgewerteten Massenspektren war in der Regel ein Expositionsbereich von $1:10^3$ ausreichend.

Bei einem verwendeten Ableitwiderstand von $3,6 \cdot 10^{10} \Omega$ am Monitorauffänger entsprachen 1000 Expositionseinheiten am Integrator einer vom Monitor aufgefangenen Ladungsmenge von $8,3 \cdot 10^{-9} \text{ C}$. Eine Anzahl Elektrodenwägungen ergab für den Verbrauch an Elektrodenmaterial bei Verwendung von Stahlelektroden unter den benutzten Betriebsbedingungen einen Wert von durchschnittlich 2 mg pro 10^{-6} C Monitorladung. Zur Erzeugung z. B. der Aufnahme 14 in Abb. 3 wurde die Photoplatte mit 10^4 Expositionseinheiten exponiert, entsprechend einer Monitorladung von $8,3 \cdot 10^{-8} \text{ C}$. Während dieser Aufnahme wurden demnach ca. 0,17 mg Elektrodenmaterial verbraucht. Bei einer Dichte der Eisenlegierung von $7,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ entspricht dieser Materialverbrauch einer Verringerung des ursprünglichen Elektrodenvolumens von 20 mm^3 um etwa 0,1%. Mit geringem Materialverbrauch pro Analyse steigen die Anforderungen an die Homogenität der Versuchsproben stark an. Vorversuche mit einer Anzahl verschiedener Eichlegierungen zeigten, daß

einige dieser Legierungen bezüglich der mit geringer Konzentration vorhandenen Elemente beträchtliche Inhomogenitäten aufwiesen. Die Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W(1) vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf wurde als Elektrodenmaterial für die vorliegende Untersuchung aus den folgenden Gründen gewählt:

- Gute Homogenität der Legierung für alle beobachteten Elemente³⁵;
- die wichtigsten Elemente der Legierung waren in der Probe in Konzentrationen vorhanden, die es ermöglichten, mit relativ kleinen Expositionsbereichen für diese Elemente die Transparenzkurven zu bestimmen.

3.3 Ergebnisse

3.31 Die Elementempfindlichkeiten $\frac{m}{r}(\varepsilon\sigma)^{n+}/\frac{\mu}{s}(\varepsilon\sigma)^{n+}$ für n -fach-geladene Ionen

Bei bekannten Elementkonzentrationen $K(r)$ und $K(s)$ in der Versuchsprobe können die Elementempfindlichkeiten für den Abreißfunken aus der (umgeformten) Analysengleichung (9) ermittelt werden:

$$\frac{m}{r}(\varepsilon\sigma)^{n+} = \frac{K(s)}{K(r)} \cdot \frac{m}{\mu} \frac{(BL)^{n+}}{(BL)^{n+}} \cdot \frac{\mu}{r} \frac{(h\alpha)^{n+}}{(h\alpha)^{n+}}$$

	Cr-Co-Mo-V-W(1)-Analysen-Kontrollprobe						NBS No. 442 Standard	
	$\frac{m}{r}(\varepsilon\sigma)^+$ $\frac{57}{\text{Fe}}(\varepsilon\sigma)^+$	Fehlerfaktor	$\frac{m}{r}(\varepsilon\sigma)^{2+}$ $\frac{57}{\text{Fe}}(\varepsilon\sigma)^{2+}$	Fehlerfaktor	$\frac{m}{r}(\varepsilon\sigma)^{3+}$ $\frac{57}{\text{Fe}}(\varepsilon\sigma)^{3+}$	Fehlerfaktor	$\frac{m}{r}(\varepsilon\sigma)^+$ $\frac{57}{\text{Fe}}(\varepsilon\sigma)^+$	Fehlerfaktor
Fe	1,00		1,00		1,00		1,00	
Cr	1,17	1,07	1,31	1,06	—		1,30	1,10
Co	1,03	1,04	1,01	1,03	0,94 ₁	1,11	0,91 ₄	1,09
Mo	0,19 ₆	1,14	0,61 ₁	1,23	1,2 ₂	1,17	0,20 ₉	1,01
V	0,43 ₅	1,07	0,84 ₉	1,07	—		0,40 ₆	1,17
W	0,10 ₇	1,31	0,37 ₃	1,36	1,0 ₁	1,34	0,17 ₃	1,06
Mn	1,5 ₁	1,10	1,2 ₃	1,13	—		1,6 ₀	1,03
Cu	1,8 ₈	1,11	1,1 ₄	1,20	0,82 ₁	1,11	1,8 ₆	1,03
Ni	—		—		—		0,98 ₆	1,13
Zn	—		—		—		7,5 ₂	1,08
Zr	—		—		—		0,12 ₄	1,01
Nb	—		—		—		0,017 ₅	1,13
Sn	—		—		—		2,8 ₉	1,18
Pb	—		—		—		3,4 ₁	1,09

Tab. 4. Die Elementempfindlichkeiten $\frac{m}{r}(\varepsilon\sigma)^{n+}/\frac{57}{\text{Fe}}(\varepsilon\sigma)^{n+}$, $n=1, 2$ und 3 für die Elemente V, Cr, Mn, Co, Cu, Mo und W aus zehn Massenspektren der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W(1) nebst den dazugehörigen Fehlerfaktoren. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte der Tabelle die Werte der Elementempfindlichkeiten für $n=1$ der Elemente V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Sn, W und Pb aus einem Massenspektrum der NBS-Eichlegierung Nr. 442 angegeben.

³⁵ Eine Ausnahme bildet Wolfram, für das die Meßergebnisse teilweise stärkere Schwankungen zeigten. Da Wolfram mit einer Konzentration von fast 10 Gew.-Proz. und Kohlenstoff mit fast 1 Gew.-Proz. in der Probe enthalten ist, be-

steht stark die Tendenz zur Bildung von Wolframcarbid, dessen niedrigere Löslichkeit in der Legierung die obigen Schwankungen erklären könnte.

In Tab. 4 sind die auf das Matrixelement Eisen bezogenen Elementempfindlichkeiten für n -fach-geladene Ionen,

$$\frac{m}{r}(\varepsilon \sigma)^{n+} / \frac{m}{s}(\varepsilon \sigma)^{n+}, \quad (n=n'=n''),$$

die mit Hilfe der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W(1) bestimmt wurden, für die Elemente V, Cr, Mn, Co, Cu, Mo und W angegeben. Die zur Ermittlung der Werte der Tab. 4 herangezogenen 10 Massenspektren wurden mit jeweils neuen Elektroden der Eichlegierung an verschiedenen Tagen einer Woche aufgenommen. Die genannten Fehlerfaktoren (genauere Diskussion s. Abschn. 4) beruhen auf der mittleren Streuung der Logarithmen der Elementempfindlichkeiten. Die Tab. 4 enthält zum Vergleich außerdem die Werte der Elementempfindlichkeiten der einfach-geladenen Ionen der Elemente V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Sn, W und Pb bezüglich des Matrixelementes Fe. Diese Werte ergaben sich bei der Auswertung von Massenspektren, die mit dem Abreißfunken zwischen zwei Elektroden aus dem „National Bureau of Standards, Spectrographic Stainless Steel Standard No. 442“ (Zusammensetzung s. Tab. 3) erzeugt worden waren. Obwohl die beiden Eichlegierungen in den Konzentrationen einzelner Legierungskomponenten beträchtlich voneinander abweichen, sind doch die ermittelten Elementempfindlichkeiten innerhalb der Fehler-

faktoren für beide Proben einander weitgehend gleich. Bemerkenswert erscheinen die hohen Empfindlichkeiten des Abreißfunken für die Elemente Sn, Pb und Zn (vorletzte Spalte der Tab. 4), die einen hohen Dampfdruck besitzen.

Die mit Hilfe der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W(1) gewonnenen Werte der Elementempfindlichkeiten für $n=1, 2$ und 3 sind in Abb. 6 in logarithmischem Maßstab gegen die Ladung n aufgetragen.

Bereits für $n=2$ macht sich eine Zusammenballung der Meßwerte um den Wert 1 bemerkbar, die für $n=3$ noch stärker in Erscheinung tritt.

3.32 Die normierten Ionisationsempfindlichkeiten $\frac{m}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+} / \frac{m}{r}(\varepsilon \sigma)^{n''+}$ für das Element r

In Tab. 5 sind die normierten Ionisationsempfindlichkeiten, das sind die relativen Ionisationsempfindlichkeiten für den Fall $n''=1$,

$$\frac{\frac{m}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+}}{\frac{m}{r}(\varepsilon \sigma)^{n''+}} = \frac{m(BL)^{n+}}{m(BL)^{n'+}} \frac{m_r(h\kappa)^{n'+}}{m_r(h\kappa)^{n+}} \quad (n'=n; n''=1)$$

für die Elemente V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Mo und W aufgeführt. Die in Tab. 5 angegebenen Werte sind in Abb. 7 in logarithmischem Maßstab gegen die Ladung n aufgetragen. Die Elemente V, Cr und Mn waren für $n=3$ auf den zur Verfügung stehenden Meßplatten nicht mehr auswertbar.

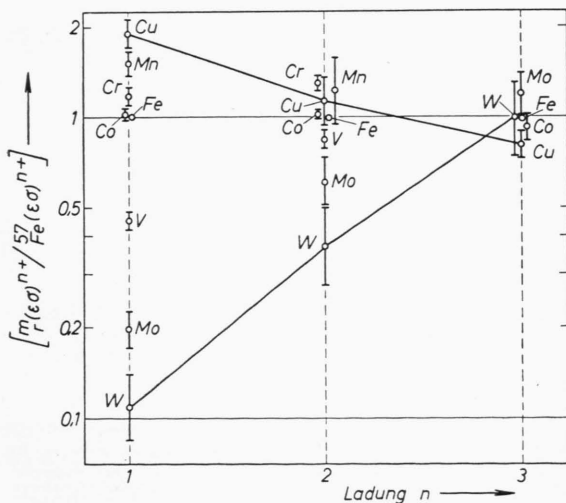


Abb. 6. Die Elementempfindlichkeiten $\frac{m}{r}(\varepsilon \sigma)^{n+} / \frac{m}{s}(\varepsilon \sigma)^{n+}$ der Elemente V, Cr, Mn, Co, Cu, Mo und W in der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W(1) für $n=1, 2$ und 3 . Der auf den zur Auswertung herangezogenen Platten überstrichene Massenbereich erlaubte nicht die Bestimmung der Werte $\frac{m}{r}(\varepsilon \sigma)^{3+}$ der Elemente V, Cr und Mn.

	$n=1$	$n=2$	Fehlerfaktor	$n=3$	Fehlerfaktor
Fe	1,00	1,44	1,12	0,47 ₃	1,15
Cr	1,00	1,61	1,10	—	—
V	1,00	2,64	1,13	—	—
W	1,00	5,01	1,10	4,48	1,14
Cu	1,00	0,83 ₃	1,08	0,21 ₆	1,11
Mn	1,00	1,02	1,12	—	—
Mo	1,00	4,29	1,11	2,89	1,10
Co	1,00	1,45	1,10	0,43 ₇	1,10

Tab. 5. Die normierten Ionisationsempfindlichkeiten $\frac{m}{r}(\varepsilon \sigma)^{n'+} / \frac{m}{r}(\varepsilon \sigma)^{n''+}$ für $n=1, 2$ und 3 der Elemente V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Mo und W aus den Massenspektren der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W(1) mit den aus zehn verschiedenen Spektren erhaltenen mittleren Fehlerfaktoren.

Bemerkenswert ist, daß die Linien der zweifach-geladenen Ionen der meisten untersuchten Elemente im Massenspektrum intensitätsstärker auftreten als die der einfach-geladenen Ionen. Das Verhalten der relativen Ionisationsempfindlichkeiten für höhere Ladungen wird in Abschn. 3.4 eingehender behandelt.

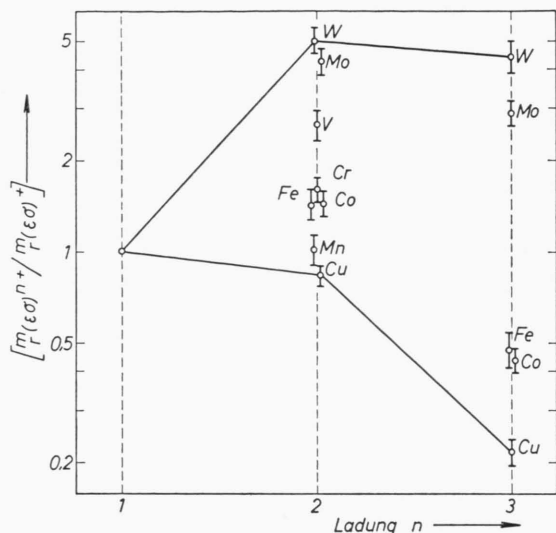


Abb. 7. Die normierten Ionisationsempfindlichkeiten $m_r(\epsilon\sigma)^{n+}/m_r(\epsilon\sigma)^+$ einiger Elemente in der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W(1) für $n=1, 2$ und 3. Die Empfindlichkeiten $m_r(\epsilon\sigma)^{3+}$ für die Elemente V, Cr und Mn konnten bei den hier ausgewerteten Massenspektren nicht bestimmt werden.

3.4 Die Verwendung mehrfach-geladener Ionen zur Analyse

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, lassen sich die mehrfach-geladenen Ionen der im Elektrodenmaterial enthaltenen Elemente reproduzierbar erzeugen. Dadurch besteht die Möglichkeit, die Konzentrationen auch solcher Elemente quantitativ zu bestimmen, deren einfach-geladene Ionenlinien wegen ihrer Nachbarschaft zu Störlinien oder wegen ihres Auftretens in starkem Streuuntergrund photometrisch nicht zuverlässig auswertbar sind. Dazu soll als Beispiel das Massenspektrum einer Eisenlegierung im Massenbereich 4,5 bis 54 behandelt werden. Das in den Teilen a und b der Abb. 8* ausschnittsweise gezeigte Massenspektrum (Platte 283/I, Aufn. 7, Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W(1)) wurde unter den gleichen Anregungsbedingungen im Funken erzeugt wie die in den vorigen Abschnitten besprochenen Spektren. Die Ermittlung der relativen Ionisationsempfindlichkeiten $m_r(\epsilon\sigma)^{n'+}/m_r(\epsilon\sigma)^{n''+}$ für verschiedene Elemente r erfolgte wie in Abschn. 2.127 beschrieben. Ausgewertet wurden die Linien der Elemente B, C, N, F, Mg, Al, Si, P, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo und W in vier Expositionsreihen auf zwei Photoplaten (Platten 282 und 283, mit einem Elektrodenwechsel zwischen den Aufnahmen der Platten 282 und 283).

* Siehe Tafel S. 932 b.

In Abb. 9 ist der Gang der relativen Ionisationsempfindlichkeiten in logarithmischem Maßstab gegen die Ladung n aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kurvenzüge für die einzelnen Elemente in Ordinateurichtung gegeneinander verschoben aufgezeichnet. Der vorgegebene Ordinateurmaßstab gilt daher nur zur Bestimmung der Größe und Richtung der Änderung der relativen Ionisationsempfindlichkeit mit der Ladung des be-

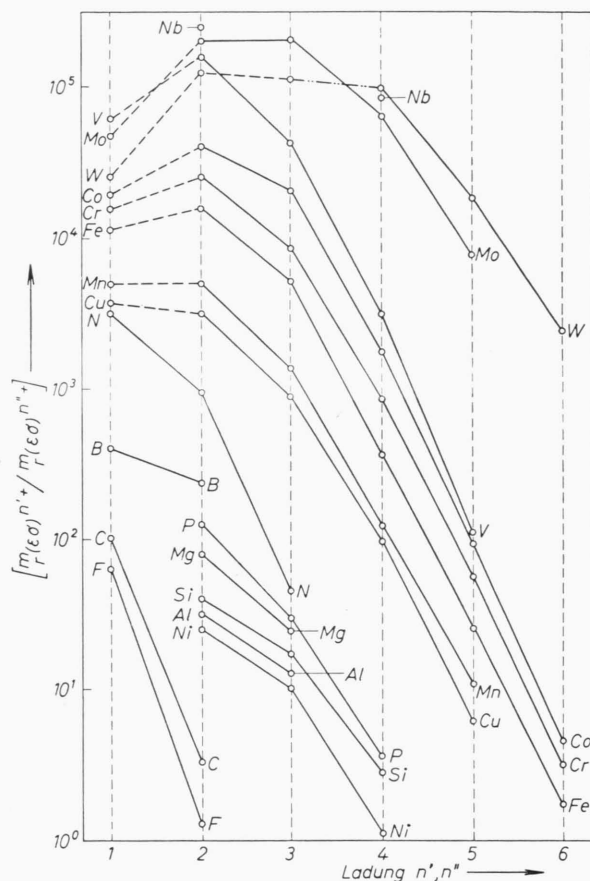


Abb. 9. Die relativen Ionisationsempfindlichkeiten $m_r(\epsilon\sigma)^{n'+}/m_r(\epsilon\sigma)^{n''+}$ für $n'=1$ oder 2 für die Elemente B, C, N, F, Mg, Al, Si, P, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo und W aus den Spektren im Massenbereich 4,5 bis 54 der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W(1) (Platten 282 und 283). Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Kurven willkürlich in Ordinateurichtung gegeneinander verschoben aufgezeichnet. Die eingezeichneten Werte des Ordinateurmaßstabes ergeben die Änderung der relativen Ionisationsempfindlichkeit mit der Ladung. Tab. 4 können die Absolutwerte der relativen Ionisationsempfindlichkeiten der Elemente entnommen werden, deren Konzentrationen in der Probe bekannt sind. — Die durch ausgezogene Geraden verbundenen Punkte sind die Meßwerte aus den Platten 282 und 283, während die durch gestrichelte Geraden verbundenen Punkte der Abb. 7 entnommen wurden.

	$n = 1$	2	3	4	5	6
B	10^0	$6,0 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—
C	10^0	$3,2 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
N	10^0	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
F	10^0	$2,6 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
Mg	—	10^0	$3,0 \cdot 10^{-1}$	—	—	—
Al	—	10^0	$4,1 \cdot 10^{-1}$	—	—	—
Si	—	10^0	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$	—	—
P	—	10^0	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	—	—
Cr	(10^0)	($1,6 \cdot 10^0$)	$5,6 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
V	(10^0)	($2,6 \cdot 10^0$)	$7,0 \cdot 10^{-1}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	—
Mn	(10^0)	($1,0 \cdot 10^0$)	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	—
Fe	(10^0)	($1,4 \cdot 10^0$)	$7,7 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Co	(10^0)	($2,1 \cdot 10^0$)	$1,1 \cdot 10^0$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Ni	—	10^0	$4,1 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	—	—
Cu	(10^0)	($8,3 \cdot 10^{-1}$)	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	—
Nb	—	10^0	—	$3,4 \cdot 10^{-1}$	—	—
Mo	(10^0)	($4,3 \cdot 10^0$)	$4,2 \cdot 10^0$	$1,4 \cdot 10^0$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	—
W	(10^0)	($5,0 \cdot 10^0$)	($4,5 \cdot 10^0$)	($4,0 \cdot 10^0$)	$7,2 \cdot 10^{-1}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$
((S))	((10^0))	—	(($1,8 \cdot 10^{-3}$))	—	—	—

Tab. 6. Die relativen Ionisationsempfindlichkeiten $\frac{m}{r}(\epsilon\sigma)^{n'+} / \frac{m}{r}(\epsilon\sigma)^{n''+}$, $n' = 1$ bis 6, $n'' = 1$ oder 2, der Elemente B, C, N, F, Mg, Al, Si, P, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo und W aus den Massenspektren der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W(1). Die eingeklammerten Werte wurden aus den Kurven der Abb. 7 errechnet. Der in der letzten Zeile durch eine doppelte Klammer gekennzeichnete Wert für S ist unsicher.

trachteten Elementes; er ermöglicht aber keine Aussage über die wirklichen Linienintensitätsverhältnisse im Massenspektrum. Die absoluten Werte der Verhältnisse $\frac{m}{r}(\epsilon\sigma)^{n'+} / \frac{m}{r}(\epsilon\sigma)^{n''+}$ für $r = V, Cr, Mn, Co, Cu, Mo$ und W können jedoch der Abb. 6 entnommen werden.

Falls in Abb. 9 der Wert $\frac{m}{r}(\epsilon\sigma)^{n'+}$ ($n'' = 1$) nicht bestimmt werden konnte, wurde die Empfindlichkeit für $n'' = 2$ ermittelt und alle Werte $\frac{m}{r}(\epsilon\sigma)^{n'+}$ für $n'' \geq 2$ auf diese Empfindlichkeit $\frac{m}{r}(\epsilon\sigma)^{2+}$ bezogen. Die in Abb. 9 durch ausgezogene Geraden verbundenen Punkte sind die aus den Platten 282 und 283 erhaltenen Meßwerte. Die durch gestrichelte Geraden verbundenen Punkte wurden der Darstellung der Abb. 6 entnommen, da der auf den Platten 282 und 283 abgebildete Massenbereich diese Linien nicht oder nur unvollständig enthielt. Die aus Abb. 6 übernommenen Werte sind in Tab. 6 in Klammer gesetzt.

Aus Abb. 9 ist ersichtlich, daß für alle untersuchten Elemente die relativen Ionisationsempfindlichkeiten ab einem für verschiedene Elemente verschiedenen Ladungsgrad im Durchschnitt um einen Faktor 12 pro Ladung abnehmen. Dieser Verlauf ist natürlich von den Anregungsbedingungen im Funken abhängig (s. auch Anm. 37), es liegen darüber

im einzelnen aber noch keine Erfahrungen vor. Mit den aus Tab. 4 und 6 entnehmbaren Werten für die verschiedenen Empfindlichkeiten können jetzt auch unter Benutzung von Gl. (15) die mehrfach-geladenen Ionen zu einer visuellen Analyse herangezogen werden. Das reproduzierbare Auftreten vielfach-geladener Ionen der Elemente ermöglicht einerseits die mehrfache Kontrolle einer Konzentrationsbestimmung durch jeweilige Auswertung der einfach-, zweifach- usw. geladenen Ionen der zu analysierenden Elemente. Andererseits erlaubt dieser Tatbestand eine Beschränkung des Linienvergleichs auf eine relativ kleine Fläche der Photoplate durch Vergleich benachbarter Linien. Das hat den Vorteil, daß dadurch die Wahrscheinlichkeit von Analysenfehlern, verursacht durch die über die Photoplate oft variierende Absolutempfindlichkeit der Emulsion, geringer wird.

4. Diskussion der Ergebnisse

In der Literatur finden sich unseres Wissens keine Angaben über Meßergebnisse photometrisch ausgewerteter Massenspektren, die mit dem Gleichstrom-Abreißfunken erzeugt wurden. Bevor die Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert werden, sollen daher kurz

einige Bemerkungen gebracht werden über Fragen ähnlicher Art bei Verwendung der Hochfrequenz-Funkenionenquelle im Vakuum.

Über das Auftreten mehrfach-geladener Ionen im Hochfrequenzfunken erlauben die bisher veröffentlichten Arbeiten keine konsistente Aussage. Nach CRAIG et al.³² verringern sich die Linienintensitäten pro Ladungsstufe um etwa einen Faktor 5. Goro und Kai³⁶ berichten über das intensitätsstarke Auftreten einfach-geladener Ionen im Hochfrequenzfunken und über einen schnellen Abfall der Linienintensitäten mit steigender Ladung, ohne jedoch genauere Werte für den Abfall anzugeben. ROBINSON und Mitarbeiter⁷ fanden einen Faktor 6 für den Intensitätsabfall pro Ladungsstufe für die meisten der von ihnen untersuchten Elemente. Sie geben außerdem mit der Feststellung, die Intensitätsverhältnisse vielfach- zu einfach-geladener Ionen änderten sich mit den Funkenparametern, bereits einen qualitativen Hinweis auf die inzwischen in unserem Institut quantitativ durchgeführten Messungen dieser Verhältnisse in Abhängigkeit von den Funkenparametern⁸. Dabei zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse für verschiedene Ionensorten von Ionen-Beschleunigungsspannung und der Funkenspannung bzw. vom Elektrodenabstand.

Diese Abhängigkeit konnte bisher für den Gleichstrom-Abreißfunken nicht beobachtet werden. Außerdem konnte keine Abhängigkeit der Linienintensitätsverhältnisse von der Elektrodengeometrie, d. h. von der Form der Elektroden und ihrer Stellung relativ zum Ionenbeschleunigungssystem, festgestellt werden. Dieser Befund wird belegt durch die geringen Fehler der Abb. 6 und 7, deren Werte ja, wie bereits oben beschrieben, aus 10 verschiedenen Massenspektren mit jeweils neuen Elektroden verschiedenen Querschnitts gewonnen wurden. Darüber hinaus war die Stellung der Elektroden im benutzten Massenspektrographen nicht gut reproduzierbar einstellbar.

Auf Grund anderer Versuche konnte außerdem geschlossen werden, daß bei der gegebenen Einstellung des Spektrographen eine Veränderung der Ionenbeschleunigungsspannung innerhalb der photometri-

schen Meßgenauigkeit keine Veränderung der Intensitätsverhältnisse der Linien hervorrief, auch in dem Extremfall des Paares $\text{As}^+ - \text{Mo}^+$ nicht, für das beim Hochfrequenzfunken Variationen der Intensitätsverhältnisse mit geringen Änderungen der Beschleunigungsspannung bis zu einem Faktor 300 festgestellt wurden.

In den Fällen, wo die Linien von einfach-geladenen Ionen eines Elementes für die quantitative Analyse nicht herangezogen werden können, empfiehlt sich die Auswertung der Linien der mehrfach-geladenen Ionen. Dieses Vorgehen wird gestützt durch die Tatsache, daß, zumindest unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen³⁷, nach Abb. 6 die Elementempfindlichkeiten für die Linien zweifach-geladener Ionen vieler Elemente größer sind als die der einfach-geladenen Ionen. Über unter Umständen auftretende Matrixeffekte liegen bisher keine Erfahrungen vor.

In den Tab. 4 und 5 sind die Werte der verschiedenen Empfindlichkeiten mit „Fehlerfaktoren“ angegeben. Da wegen $T = c \log x$ (c = Proportionalitätsfaktor) die Logarithmen der Expositionen und damit auch die Logarithmen der Empfindlichkeiten, $\log_r (\epsilon \sigma)^{n+}$, auf einer Normalverteilung liegen und nicht die Empfindlichkeiten selbst, ist es notwendig, die mittlere Streuung der Logarithmen der Empfindlichkeiten zu ermitteln. Dies bedeutet, daß für die Numeri die geometrischen Mittel gebildet werden müssen. Analog zu den mittleren Streuungen in der Fehlerrechnung sind hier die mittleren Fehlerfaktoren R einzuführen. Diese sind also die Numeri der mittleren quadratischen Abweichungen der Logarithmen der relativen Empfindlichkeiten von ihrem algebraischen Mittelwert. Sinngemäß liegen daher 68% aller Meßwerte x im Bereich $x/R \leq x \leq xR$, 95% aller Meßwerte im Bereich $x/(2R) \leq x \leq x(2R)$ usw.

Die unter Benutzung der mehrfach-geladenen Ionen aus den vier Spektren der Platten 282 und 283 nach dem visuellen Verfahren erhaltenen Schätzwerte für die Konzentrationen einiger Elemente in der Cr-Co-Mo-V-W(1)-Legierung sind in Tab. 7 angegeben. Darüber hinaus wurden in dieser Probe

³⁶ M. Goro u. J. Kai, Mitsubishi Denki (Jap.) 33, 80 [1958].

³⁷ Wesentlich für die reproduzierbare Erzeugung von Massenspektren ist die Einhaltung konstanter Anregungsbedingungen im Funken. Über die Erzeugung von Massenspektren verschiedenen Charakters mit dem Gleichstrom-Abreißfunken zwischen Elektroden aus verschiedenen Ma-

terialien, je nach der gewählten Polarität der Elektroden, wurde bereits kurz berichtet¹⁰. Die Ergebnisse einer eigenen Untersuchung dieser Erscheinungen werden an anderer Stelle mitgeteilt³⁸.

³⁸ K. D. SCHUY u. H. HINTENBERGER, in Vorbereitung.

Element	Benutzte Linie	Vergleichs-linie	Konzentration % (atom.)
P	31P4+	29Si4+	0,005
	31P4+	52Cr6+	0,007
	31P3+	50Cr5+	0,006
Mg	24Mg3+	29Si4+	0,01
Al	27Al3+	52Cr6+	0,007
F	19F2+	57Fe6+	0,003
	19F+	55Mn3+	0,003
B	10B+	57Fe6+	0,00004
	11B+	55Mn5+	0,00004
Ni	64Ni3+	65Cu3+	0,11
	62Ni3+	63Cu3+	0,10
Nb	93Nb2+	97Mo2+	0,005

Tab. 7. Abschätzung einiger Elementkonzentrationen $K(r)_{\text{atom}}$ nach der visuellen Methode der Spektrenauswertung aus den Massenspektren der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W (1) im niederen Massenbereich. Dabei wurde in Gl. (15)

$$\frac{K(r)}{K(s)} = \frac{\mu_s (h \kappa)^{n'+\mu_s} (\epsilon \sigma)^{n'+\mu_s} (\epsilon \sigma)^{n''+}}{r_s (h \kappa)^{n'+\mu_r} (\epsilon \sigma)^{n'+\mu_r} (\epsilon \sigma)^{n''+}}$$

der Quotient $\frac{\mu_s (\epsilon \sigma)^{n'+\mu_s}}{r_s (\epsilon \sigma)^{n'+\mu_r}} = 1$ gesetzt.

noch eine Anzahl weiterer Elemente, teilweise mit Konzentrationen im 100 ppb-Bereich, nachgewiesen. Wegen der noch nicht untersuchten Element- und Ionisationsempfindlichkeiten dieser Elemente (Na, Cl, K, Zn, Ga, As, Ag, In, Sb, Ta und Bi) wurde vorläufig von einer Abschätzung ihrer Konzentration in der Probe abgesehen.

Die Abb. 8 zeigt einige kleinere Ausschnitte des Massenspektrums der Cr-Co-Mo-V-W(1)-Analysen-Kontrollprobe, Aufn. 7 von Platte 283. Diese Platte, von der hier aus Platzgründen nur einige Ausschnitte im Massenbereich 7 bis 12,5 wiedergegeben werden können, enthält im Massenbereich 4,5 bis 54 mehr als 200 gut getrennte, identifizierte und auswertbare Massenlinien. Bis auf die Umladungslinien der Elemente der Eisengruppe im Bereich um die Massen 42 und 25 treten keine nennenswerten Störinien in den Spektren auf. Mit wenigen Ausnahmen sind Molekülionen auf dieser Platte nur in sehr geringer Intensität aufgetreten³⁹.

Leider ist ein Vergleich der vorliegenden relativen Ionisationsempfindlichkeiten mit den in einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁴ mitgeteilten Intensitätsverhältnissen $\text{Al}^+/\text{Al}^{++} \approx 3$, $\text{Fe}^+/\text{Fe}^{++} \approx 2$ und $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++} \approx 4$ nicht angebracht, da die elektrischen

Parameter des Funkenkreises unserer Anordnung verschieden waren von denen der obigen Autoren⁴⁰. Außerdem haben wir stets photometrisch das Verhältnis $\frac{m}{r} (\epsilon \sigma)^{n+} / \frac{m}{r} (\epsilon \sigma)^{n'+}$ und nicht das Verhältnis $\frac{m}{r} (\epsilon \sigma)^{n+} / \frac{m}{r} (\epsilon \sigma)^{n'+}$ bestimmt, welches sich bei elektrometrischer Messung ergibt. Es kann aber, in Übereinstimmung mit¹⁴, gesagt werden, daß für die meisten bisher untersuchten Elemente der Anteil zweifach-geladener Ionen im Massenspektrum des Abreißfunkens größer ist als in dem des Hochfrequenzfunkens.

5. Zusammenfassung

a) Es konnte gezeigt werden, daß die mit dem Abreißfunken im Vakuum zwischen Metall-Elektroden erzielbaren Massenspektren sich durch ihre gute Reproduzierbarkeit und durch das hohe erreichbare Auflösungsvermögen auf der Photoplatte vorteilhaft von den Massenspektren mit dem konventionellen DEMPSTERSchen Hochfrequenzfunken unterscheiden.

b) Mit Hilfe von Eichlegierungen konnten für eine Anzahl von Elementen in einer Eisenmatrix die relativen Element- und Ionisationsempfindlichkeiten bestimmt werden. Damit läßt sich eine schnelle quantitative Bestimmung dieser Elemente durchführen.

c) Die reproduzierbare Erzeugung von mehrfach-geladenen Ionen im Abreißfunken ermöglicht die Heranziehung auch dieser Linien zur quantitativen Analyse. Dadurch können Elemente bestimmt werden, die sich bisher wegen Linienüberlagerungen im Spektrum der Analyse entzogen haben, wie z. B. Mg, Al, Si in Eisenlegierungen.

6. Schluß

In der vorliegenden Arbeit sollte vor allem die Brauchbarkeit des Gleichstrom-Abreißfunkens zur Erzeugung von Massenspektren, die zur quantitativen Analyse verwendet werden können, demonstriert werden. Auf die damit erreichten Nachweisempfindlichkeiten bei Spurenanalysen soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

Fräulein R. LEH sei an dieser Stelle herzlich für ihre Mithilfe bei den photometrischen und rechnerischen Auswertungen gedankt. Wir danken ferner Herrn Dipl.-Phys. J. FRANZEN für die Überlassung eines unzerspannten Stückes der Analysen-Kontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W (1) und für einige wertvolle Diskussionen.

dungen“ zwischen Elektroden dieser Elemente erzeugt wurden. Eine starke Unterdrückung der dreifach-geladenen Ionen läßt sich aber durch Wahl entsprechender Anregungsbedingungen im Funken erzielen (s. Anm. ³⁷, ³⁸). Von einer Unterdrückung der vielfach-geladenen Ionen wurde in der vorliegenden Untersuchung bewußt abgesehen.

³⁹ Die Intensität der durch Molekülionen verursachten Linien ist ebenfalls abhängig von den Anregungsbedingungen im Funken (s. dazu ³⁷).

⁴⁰ VENKATASUBRAMANIAN und DUCKWORTH¹⁴ beobachteten nur einfach- und zweifach-geladene Ionen einiger Elemente in den Massenspektren, welche durch Vakuum-„Bogenentla-