

Spektrographische Bestimmung von Halogenspuren mit Hilfe einer Impulsquelle Einfluß von Natur und Druck des umgebenden Gases

G. Heshmat-Chaaban

Physics Department, Faculty of Science, Ain Shams University, Cairo Egypt

Cl. Triché

Centre de Spectrographie-Métallurgie, Université P. Sabatier, 118 Route de Narbonne,
F-31077 Toulouse

(Z. Naturforsch. **32 a**, 270–275 [1977]; eingegangen am 19. Juli 1976)

*Determination of Halogens by means of Emission Spectroscopy with a Pulsed Source.
Influence of the Nature and Pressure of the Surrounding Gas*

A high power pulsed source has been employed for emission spectrographic determination of halogens. The experiments were conducted in various gases (rare or diatomic gas). This method may be applied to all metalloids. The sensitivity can be improved in comparison with that obtained in air under normal pressure: 100 ppm instead of 400 for fluorine (He: 460 Torr), 1 ppm instead of 10 for the bromine (Ar: 380 Torr). Depending on the nature and pressure of the working-gas, collisions of the second kind or quenching collisions are predominant.

I. Einleitung

Die emissionsspektroskopische Bestimmung von Halogenspuren ist schwierig, weil die letzten Linien der meisten Halogene im Schumann-UV liegen, so daß man im Vakuum arbeiten muß. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, haben wir eine Impulsquelle (2 mF, 1 kV) entwickelt, die eine relativ große Energiemenge (1 kJ) speichern und sie in einem sehr kurzen Zeitraum (200 μ s) abgeben kann. Die Leistung der Entladung erlaubt es, eine so hohe Temperatur zu erreichen¹, daß starke Halogenlinien im sichtbaren und nahen ultra-violetten Bereich des Spektrums registriert werden können. Es sind unterschiedliche Arbeitsweisen erforderlich, je nachdem ob es sich um die Analyse fester Proben^{2,3}, insbesondere Späne^{4,5}, oder flüssiger Proben handelt^{6,7}. Wir haben bereits früher den Einfluß der Matrix und der Polarität untersucht und den Bereich des Plasmas gewählt, in dem die Empfindlichkeit am höchsten ist¹.

Pfeilsticker⁸ hat wohl als erster die Verwendung eines Niederspannungsfunkens zur Bestimmung der Halogene vorgeschlagen (Kapazität: 0,4–2 mF, Selbstinduktion: 0,5 μ H, Ladespannung: 220 bis 300 V). Der Verfasser zündete die Entladung durch einen Hilfsfunken und arbeitete unter 2 bis 20 Torr Druck. Die Entladungsdauer lag bei etwa 10^{-4} s.

Sonderdruckanforderungen an Dr. Cl. Triché, Mineralogisches Institut der Universität, Poppelsdorfer Schloß, D-5300 Bonn.

Schwefel und Halogene außer Fluor konnten bis zu Mengen unter 1 μ g herab nachgewiesen werden, die Fluorlinien wurden bei 10 μ g sichtbar. Später wurde dieser Niederspannungsfunkens unter Niederdruck von zahlreichen sowjetischen Forschern zur Bestimmung von Metalloiden in Metallen verwendet⁹. Karyakin et al.¹⁰ bestimmten Fluor bis zu 1000 ppm und Chlor bis zu 400 ppm in Gesteinen. Mit einer Niederspannungsimpulsquelle (250 V) bestimmten Carlidge und Sale¹¹ Sauerstoff in Kupfer. Schließlich wurde auch die Funkenanregung im Vakuum benutzt¹², die es erlaubt, Stickstoff und Sauerstoff in Metallen bis zu Gehalten von 100 ppm unter Benutzung der Linien im fernen ultra-violetten Bereich zu bestimmen.

Die Anregung der in der Probe enthaltenen Elemente hängt nicht nur von den Anregungs- oder Ionisierungspotentialen ab, sondern auch von den Eigenschaften des umgebenden Gases (Energie der metastabilen Stufen, spezifischer Ionisierungskoeffizient, Anregungsenergie, etc. ...). Verschiedene Stoßvorgänge im Plasma können dabei auftreten (Elektronenstöße, Stöße zweiter Ordnung, etc. ...), und je nach der Natur und dem Druck des umgebenden Gases ist einer dieser Prozesse vorherrschend.

Für den Funken gaben Eichinger und Krempel¹³ z. B. an, daß die Temperatur und die Intensität der Linien von der Wärme-Leitfähigkeit des umgebenden Gases abhängen. Triché und Salfati¹⁴ untersuchten den Mechanismus des Teslafunkens in einer gegebene



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

nen Atmosphäre und zeigten, daß die Bogenlinien des Elements in der Elektrode (Fe oder W) um so stärker auftreten, je höher der spezifische Ionisierungskoeffizient des Gases ist. Zahlreiche Autoren benutzten den Gleichstrombogen¹⁵⁻¹⁷ und haben die Bedeutung von Stößen zweiter Ordnung zwischen den metastabil angeregten Atomen des umgebenden Gases und den im Grundzustand befindlichen Atomen der zu untersuchenden Elemente hervorgehoben. Bei Entladungen in Jod oder einem Jod-Edelgas-Gemisch kann nach Leiga und McNally¹⁸ die Intensität der Jodlinie 2062 Å durch Hinzufügen von Xenon oder Krypton wesentlich gesteigert werden.

In He oder Ar ist die Wahrscheinlichkeit gering, daß F oder Br durch Elektronenstoß angeregt werden, weil die Anregungspotentiale hoch sind. Die Anregung oder Ionisierung von F oder Br kann auf Stöße zweiter Ordnung der Art



zurückgeführt werden^{3, 19}. Die Wahrscheinlichkeit des letzteren Prozesses ist aber gering; denn die Differenz der Ionisierungsenergie des Broms und der Anregungsenergie des Edelgasatoms ist für He größer als für Ar.

Element	I. P. (e. V.)	Energie der metastabilen Zustände (e. V.)
F	17,35	
Br	11	
He	24,48	19,73
Ar	15,69	11,51
O	13,51	4,1
N	14,49	3,5

Die für die Spurenanalyse zu wählenden optimalen Parameter sind in hohem Maße davon abhängig, ob ein störendes Kontinuum auftritt^{1, 2}. Im folgenden wird deshalb der Zusammenhang zwischen Kontinuum einerseits und Natur und Druck des umgebenden Gases andererseits untersucht.

II. Einfluß der Natur und des Drucks des umgebenden Gases auf die Intensität des Kontinuums

Die Intensität des Kontinuums wurde für He, Ar, O₂ und N₂ im Druckbereich zwischen 160 und 700 Torr bei 1 kV Entladungsspannung untersucht.

1) Apparativer Aufbau

Es werden Graphitelektroden benutzt, die sich in einem mit einem Quarzfenster abgeschlossenen Reaktionsgefäß befinden. Das Probenpulver wird mit Graphitpulver im Massenverhältnis 2 zu 1 vermischt. 100 µg dieser Mischung werden in die 1,3 mm Bohrung der unteren Elektrode (Anode) gepreßt. Das obere Elektrodenende hat die Form eines Kegelstumpfes. Eine Hilfselektrode wird nicht benutzt. Die untere Elektrode endet einen Millimeter unter der optischen Achse. Nach dem Aufladen der Batterie muß für jeden Druck eines bestimmten Gases der Elektrodenabstand so eingestellt werden, daß die Entladung spontan bei 1 kV gemäß dem Paschen'schen Gesetz erfolgt. Der Entladungsraum wird mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert. Die Restluft wird während des Einstromens des zu untersuchenden Gases durch fortgesetztes Pumpen entfernt. Letzteres erwies sich als notwendig, weil die Verunreinigung durch Luft die Entladungsbedingungen modifiziert und insbesondere die Konzentration der metastabilen Atome in Edelgasatmosphäre verringert.

2) Ergebnisse

Die Entladung in Luft bei Normdruck ist von einem starken Kontinuum begleitet, dessen Intensität im sichtbaren Bereich des Spektrums größer ist als im ultravioletten^{20, 21}.

Bei Niederdruck verschwindet in einem Edelgas (Ar oder He) oder einem zweiatomigen Gas (O₂ oder N₂) dagegen das Kontinuum im ultra-violetten Bereich völlig und ist im sichtbaren Bereich stark abgeschwächt.

Mit zunehmendem Druck (zwischen 160 und 700 Torr) wächst die Intensität des Kontinuums im sichtbaren Bereich unabhängig von der Natur des umgebenden Gases. Bei einem gegebenen Druck variiert die Intensität des Kontinuums (K) in Abhängigkeit von der Gasart gemäß $K_{\text{He}} < K_{\text{O}_2} < K_{\text{N}_2} < K_{\text{Ar}}$.

Um den höchstmöglichen Kontrast zwischen der Linie des zu bestimmenden Elements und dem benachbarten Kontinuum zu erreichen, müssen Art und Druck des umgebenden Gases geeignet gewählt werden.

Die Intensität des Kontinuums nimmt ab, wenn das Ionisierungspotential des umgebenden Gases ansteigt. Die in den verschiedenen Gasen gemessenen Temperaturen liegen zwischen 10 000 und 30 000 K. In diesem Temperaturbereich beruht das Kontinuum in erster Linie auf der Rekombinationsstrahlung

(free-bound transition). Die Elemente mit hohem Ionisierungspotential (He , O_2) werden sehr schwer ionisiert; infolgedessen spielt das Phänomen der Rekombination Elektron-Ion praktisch keine Rolle. Dagegen werden die Elemente mit relativ geringem Ionisierungspotential (Ar , N_2) leichter ionisiert, so daß das von den „free-bound transition“ erzeugte Kontinuum stärker wird.

III. Einfluß von Natur und Druck des umgebenden Gases auf die Intensität der Fluorlinien

Als Analysensubstanz wurde NaF benutzt. Im Spektralbereich zwischen 2500 und 8000 Å werden

vom Fluor nur die Linien F II emittiert. Registriert wurden die Linien 3847,08 und 3505,6 Å.

Erfolgt die Entladung in Edelgasen, dann nimmt die Intensität der Linien mit steigendem Druck zwischen 160 und 460 Torr schnell und zwischen 460 und 700 Torr langsamer zu (Abb. 1 und 2), erfolgt sie dagegen in einem zweiatomigen Gas (O_2 , N_2), so ergibt sich ein Minimum der Intensität bei 260 Torr (Abb. 3 und 4).

Für einen gegebenen Druck wächst die Intensität der Linien F II in Abhängigkeit von der Gasart im Druckbereich unter 360 Torr in der Reihenfolge: $\text{He} - \text{Ar} - \text{O}_2 - \text{N}_2$, im Druckbereich über 360 Torr dagegen in der Reihenfolge: $\text{O}_2 - \text{N}_2 - \text{Ar} - \text{He}$.

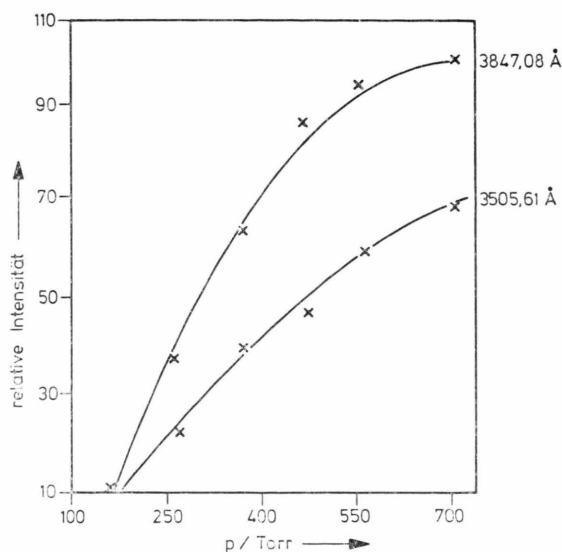


Abb. 1. Intensität der Fluorlinien F II als Funktion des Heliumdruckes.

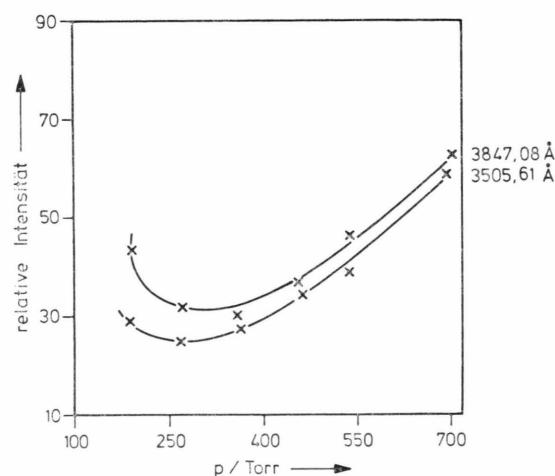


Abb. 3. Intensität der Fluorlinien F II als Funktion des Stickstoffdruckes.

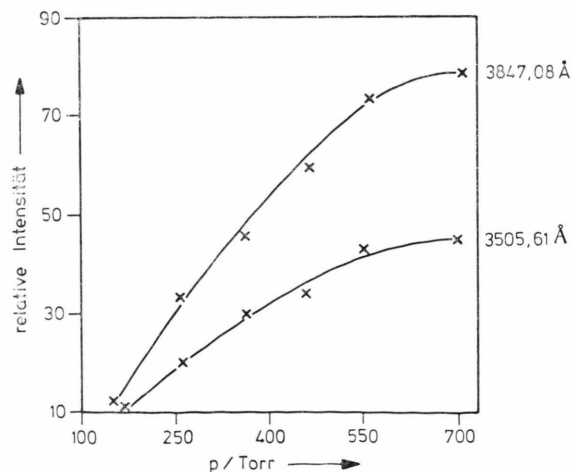


Abb. 2. Intensität der Fluorlinien F II als Funktion des Argondruckes.

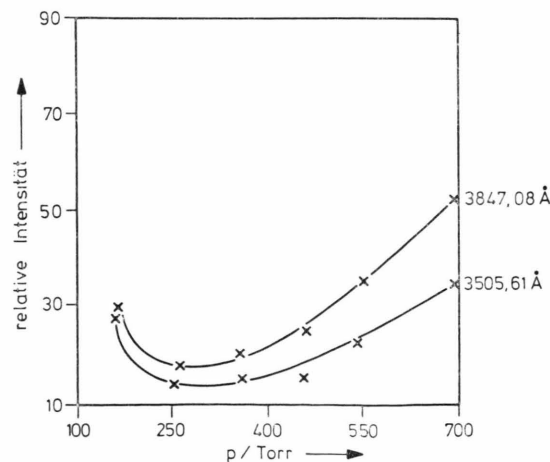


Abb. 4. Intensität der Fluorlinien F II als Funktion des Sauerstoffdruckes.

IV. Diskussion der Ergebnisse

In Helium zeigt sich im Vergleich zu den anderen Gasen eine beachtliche Verstärkung der Fluorlinien F II. Chemische Reaktionen oder die Wärme-Leitfähigkeit des umgebenden Gases vermögen dieses Verhalten nicht zu erklären. Dieses könnte dagegen auf Stöße zweiter Ordnung zwischen Fluoratomen im Grundzustand und metastabil angeregten Heliumatomen zurückgeführt werden.

Die Temperaturmessung des Plasmas in verschiedenen Gasatmosphären (s. Abschnitt V) ergab außerdem, daß für einen gegebenen Druck über 360 Torr die höchste Temperatur bei einer Entladung in Helium erreicht wird; dementsprechend ist die Intensität der Fluorlinien in diesem Gas am stärksten, das Kontinuum dagegen am schwächsten.

Somit bietet Helium die besten Bestimmungsbedingungen für Fluorspuren, weil der Kontrast zwischen Fluorlinien und Kontinuum am stärksten ist.

Verlauf der Kurven $I = f(P)$

1) Edelgase

Die Intensität I der Fluorlinien F II nimmt mit steigendem Druck P des umgebenden Gases zwischen 160 und 700 Torr zu. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß mit steigendem Gasdruck die Wahrscheinlichkeit für Stöße zweiter Ordnung zwischen den Fluor- und den Gasatomen wächst, was einen günstigen Einfluß auf die Anregungsbedingungen der Fluorlinien hat.

2) Zweiatomige Gase

Im Niederdruckbereich (160–260 Torr) zeigen die Kurven $I = f(P)$ eine negative Neigung in Sauerstoff- oder Stickstoffatmosphäre. Ein analoges Ergebnis erhält man bei Niederdruck auch mit Anregungsquellen anderen Typs wie Quecksilberdampflampe und Zentimeterwellen-Impulsquelle.

a) Quecksilberdampflampe

Nach Wood²² verursacht eine geringe Luft- oder Sauerstoffmenge in der Quecksilberdampflampe eine Intensitätsverminderung der Resonanzlinien des Quecksilbers bei einem Druckanstieg des umgebenden Gases von 0 auf 5 Torr. Dies läßt sich folgendermaßen erklären: Bei einem Stoß zwischen einem angeregten Quecksilberatom und einem nicht ange-

regten Atom des in geringer Konzentration vorhandenen Gases kann ein Teil oder die gesamte Anregungsenergie an das Atom des nicht angeregten Gases abgegeben werden. Man spricht hier von einer „Quenching collision“ (löschende Stöße).

Nach Bates²³ und v. Hamos²⁴ läuft die Intensität der Resonanzlinie des Quecksilbers in Methanatmosphäre zwischen 0 und 200 Torr durch ein Minimum. Die geringste Intensität wird bei 10 Torr erreicht. Die Autoren schreiben dieses Phänomen der sogenannten „quenching collision“ zu. Darüber hinaus stellen v. Hamos, Bates und Bender²⁵ fest, daß Edelgase diese Erscheinung nie hervorrufen, während Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd die Resonanzstrahlung des Quecksilbers, Kadmiums und Natriums schwächen.

b) Zentimeterwellen-Impulsquelle

Stringat et al.²⁶ zeigten mittels einer Impulsquelle (3,1 cm), daß die Intensität der Neonlinien in Sauerstoff- oder Stickstoffatmosphäre unter Niederdruck abgeschwächt ist. Das Sauerstoffspektrum ändert sich wenig in Abhängigkeit vom Druck, und in Stickstoffatmosphäre erscheinen die N_2^- und N_2^+ -Banden.

Möglicherweise handelt es sich bei der vorliegenden Arbeit ebenfalls um löschende Stöße.

V. Temperatur des Plasmas in verschiedenen Gasen und bei verschiedenem Druck

Wird das Bild des zentralen Bereichs der Entladung auf den Spalt des Spektrographen projiziert, so erhält man das Spektrum dieses Bereichs. Mit Hilfe dieses Spektrums wird die Temperatur aus dem Intensitätsverhältnis zweier Linien, die von derselben Teilchenart emittiert werden, ermittelt. Diese Methode ist jedoch nur dann anwendbar, wenn das thermodynamische Gleichgewicht zwischen allen im Plasma enthaltenen Teilchen erreicht ist. Die Frage, ob dieses erreicht ist, beschäftigte schon Ya'akobi²⁷ und Lochte-Holtgreven²⁸ bei Versuchen mit explodierenden Drähten und Böttger und Krempel²⁹ bei der Entladung einer Kondensatorenbatterie (10 kV, 24 nF) in Wasserstoffatmosphäre. Nach diesen Autoren besteht ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht. Mandelstam³⁰ und Spaeth und Krempel³¹ zeigten, daß die Einstellzeit für das Gleichgewicht zwischen Elektronen und Atomen nur etwa 10^{-7}

bzw. $\leq 10^{-6}$ s beträgt. Bei einem Stromanstieg in etwa 100 μ s mit unserer Batterie kann ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht angenommen werden. Außerdem begünstigen der relativ hohe Druck³² des von der Entladung unserer Batterie erzeugten Plasmas (bis 15–20 Atm.) einerseits und die starke Intensität des Entladungsstroms²¹ andererseits die Entstehung eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts^{33, 34}.

Antic und Caro³⁵, Shvangiradze et al.³⁶, Raisen et al.³⁷, Vukanovic et al.³⁸ maßen anhand des Intensitätsverhältnisses zweier Linien unter Benutzung eines Gleichstrombogens eine höhere Temperatur in Heliumatmosphäre als in Argon³⁶ und die niedrigste Temperatur in Stickstoff^{35–38}.

Bauder³⁹ verwendete einen Bogen mit Stromstärken zwischen 200 und 500 A und Drucken zwischen 760 und 3800 Torr; die Temperatur liegt bei dem höchsten Druck zwischen 13 700 und 14 000 K, während sie beim niedrigsten Druck höher ist (17 800 bis 20 800 K). Nach Elenbaas³⁴ nimmt die „effektive“ Temperatur der Entladung in einer Quecksilberdampflampe im Druckbereich zwischen 3 und 90 Atm. mit steigendem Druck ab.

Einfluß der Natur und des Drucks des umgebenden Gases auf die Temperatur des Plasmas

Für die Temperaturmessung wurden die Fluorlinien F II 3505,6 und 3847,1 Å benutzt. Die Probe, eine Mischung von NaF und Graphitpulver, wird in die Anode gegeben.

Mit zunehmendem Druck (160–700 Torr) steigt bei Entladungen in Edelgas (He, Ar) die Temperatur im Bereich zwischen 160 und 460 Torr schnell, von 460 bis 700 Torr dagegen langsamer. In Sauerstoff- oder Stickstoffatmosphäre messen wir die niedrigste Temperatur (15 000 K) bei 260 Torr.

In Abhängigkeit von der Gasart steigt die Temperatur für einen gegebenen Druck unter 360 Torr in der Reihenfolge He – Ar – O₂ – N₂. In Übereinstimmung mit den oben genannten Autoren erhalten wir für einen gegebenen Druck im Bereich über 360 Torr Temperaturen, die in der Reihenfolge O₂ – N₂ – Ar – He ansteigen.

Bei 500 Torr messen wir z. B. folgende Werte:

O ₂ : 23.300 ± 800 K	N ₂ : 24.000 ± 900 K
Ar: 25.000 ± 1.000 K	He: 31.000 ± 1.050 K

Diese Ergebnisse entsprechen den Variationen der Intensitäten der Fluorlinien (Abschnitt III). Die Linie F II 3847,08 Å scheint die empfindlichste und damit die geeignetste für die Bestimmung des Fluors zu sein. Falls die dem Intensitätsmaximum dieser Linie entsprechende Temperatur noch nicht erreicht ist, scheint es ratsam, Helium den anderen Gasen vorzuziehen.

VI. Anwendung auf die Bestimmung von Halogenspuren

Da Unreinheiten im umgebenden Gas eine Intensitätsschwächung der Halogenlinien hervorrufen können, ist es nötig, Gase höchster Reinheit zu verwenden.

1) Bestimmung des Fluors

Bei der Fluorbestimmung in Siliziumdioxid wurde unter 460 Torr Helium-Druck gearbeitet, da der Kontrast zwischen Fluorlinie und Kontinuum in diesem Fall am höchsten ist. Das Heliumspektrum ist linienarm, so daß die Auswahl einer für die Methode des äußeren Standards geeigneten Referenzlinie nicht leicht ist. Wir wählen die Heliumlinie He I 3888,6 Å, mit der Anregungsenergiestufe 22,9 e.V.; sie ist der Fluorlinie F II 3847,08 Å mit einer Anregungsenergiestufe von 21,81 e.V. benachbart.

Diese sehr empfindliche Linie 3847 Å kann verwendet werden, weil die Heliumatmosphäre im Reaktionsgefäß die Bildung der CN-Banden im Spektralbereich um 3800 Å verhindert. Diese Banden hatten die Bestimmung des Fluors in Luft behindert und uns zur Wahl eines anderen Linienpaares veranlaßt. Die Nachweisgrenze lag bei 400 ppm (F in SiO₂)².

In Heliumatmosphäre genügen sechs Entladungen für jeden Punkt der Eichgeraden. Es ergibt sich eine Nachweisgrenze von 100 ppm bei $\pm 5\%$ Genauigkeit.

Eine ähnliche Arbeitsweise wurde von Hirokawa⁴⁰ für die Bestimmung von Sauerstoff in Stählen unter 500 Torr Heliumdruck gewählt. Er benutzte zur Anregung eine Multiquelle (400 V, 2 mF, 50 μ H, 20 s Anregungsdauer). Wegen des starken Kontinuums an der Kathode empfahl der Autor ebenfalls, die Probe in die Anode zu geben.

2) Bestimmung des Broms

Die der ersten metastabilen Stufe des Argonatoms entsprechende Energie (11,51 e.V.) ist etwas höher als die Ionisierungsenergie des Broms (11,3 e.V.).

Die Ionisierung der Bromatome wird also in erster Linie auf Stößen zweiter Ordnung beruhen.

Versuche in unterschiedlichen Gasatmosphären (O_2 , N_2 , Ar, He) bei verschiedenen Drucken ergaben, daß Argon bei 380 Torr für die Bestimmung von Br in NaCl zu den besten Ergebnissen führt. Die Probe befindet sich dabei in der Kathode. Da Argon ein Spektrum mit relativ zahlreichen Funkenlinien emittiert (Ar II), ist es leichter als bei Helium, eine als äußere Standardlinie geeignete Linie zu finden. Nach acht Entladungen erhalten wir ein

Spektrum, dessen Bromlinie Br II 4704,8 Å und Argonlinie Ar II 4703,3 Å die Aufstellung der Eichgeraden ermöglichen. Wir arbeiten mit abnehmenden Bromgehalten von 1300 ppm ab. Bei einer Probenmenge von ca. 100 µg ergab sich eine Nachweisgrenze von 1 ppm bei $\pm 5\%$ Genauigkeit.

In Edelgasatmosphäre konnten also die Nachweisgrenzen im Vergleich zu den Bestimmungen in Luftatmosphäre bei Normdruck wesentlich gesenkt werden: 1 ppm statt 10 ppm für Brom und 100 ppm statt 400 ppm für Fluor.

- ¹ Cl. Triché u. G. Heshmat-Chaaban, *Spectrochim. Acta* **29 B**, 121 [1974].
- ² G. Heshmat-Chaaban u. Cl. Triché, *Z. anal. Chem.* **272**, 114 [1974].
- ³ G. Heshmat-Chaaban, Thèse Toulouse 1975.
- ⁴ Dao-Hiep, Thèse, Toulouse 1974.
- ⁵ Dao-Hiep u. Cl. Triché, *Mikrochim. Acta* **1**, 493 [1976].
- ⁶ O. Fitte-Hygounenc, Thèse, Toulouse 1972.
- ⁷ G. Pitet, O. Hygounenc u. Cl. Triché, *Analisis* **2** (8), 601 [1973].
- ⁸ K. Pfeilsticker, *Spectrochim. Acta* **1**, 424 [1940]; *Z. Metallkunde* **7**, 267 [1941]; *Mikrochim. Acta* **2-3**, 358 [1955].
- ⁹ I. S. Marshak, *Usp. Fiz. Nauk. SSSR* **71**, 631 [1960] und **5**, 478 [1962].
- ¹⁰ A. V. Karyakin, E. N. Savinova u. T. P. Andreeva, *Z. anal. Chem.* **24**(3), 468 [1969].
- ¹¹ D. Cartlidge u. G. Sale, *Spectrochim. Acta* **27 B**, 421 [1972].
- ¹² J. Romand u. R. Berneron, 13. Coll. Int. Spect. Ottawa 1967, Adam Hilger, London, S. 434 (1968).
- ¹³ R. Eichinger u. H. Krempel, *Z. angew. Phys.* **12**, 461 [1960].
- ¹⁴ H. Triché u. P. Salfati, *C. R. Acad. Sc. Paris* **238**, 1654 [1954].
- ¹⁵ R. E. Thiers u. B. L. Vallée, *Proc. 6th Int. Conf. Spect.* Amsterdam 134 [1956].
- ¹⁶ J. Bril u. H. Dieudonné, *C. R. Acad. Sc. Paris* **270**(20) **B**, 1269 [1970].
- ¹⁷ L. B. Headrick u. O. S. Duffendack, *Phys. Rev.* **37**, 736 [1931].
- ¹⁸ A. G. Leiga u. J. A. McNally, *J. Opt. Soc. Amer.* **57**(3), 317 [1967].
- ¹⁹ J. Fijalkowski, J. Czakow u. B. Kucharzewski, 18. Coll. Spect. Int. Grenoble Vol. III, 895 [1975].
- ²⁰ P. W. J. M. Boumans, *Theory of Spectrochemical Excitation*, Hilger and Watts, London 1966.
- ²¹ Cl. Triché, Thèse, Toulouse 1971.
- ²² R. W. Wood, *Phys. Z.* **13**, 353 [1912].
- ²³ J. R. Bates, *Proc. Nat. Acad. Sc.* **14**, 849 [1928]; *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 3825 [1930].
- ²⁴ L. v. Hamos, *Z. Phys.* **74**, 379 [1932].
- ²⁵ P. Bender, *Phys. Rev.* **36**, 1535 [1930].
- ²⁶ R. Stringat, A. Floret u. J. Janin, *Meth. Phys. Anal.* **79** [1966].
- ²⁷ B. Ya'akobi, *Exploding Wires* (ed. by W. G. Chace and H. K. Moore), Vol. 4, S. 87, Plenum Press, New York 1968.
- ²⁸ H. Jäger u. W. Lochte-Holtgreven, *Exploding Wires* (ed. by W. G. Chace and H. K. Moore), Vol. 4, S. 41, Plenum Press, New York 1968.
- ²⁹ P. Böttger u. H. Krempel, *Spectrochim. Acta* **26 B**, 445 [1971].
- ³⁰ L. Mandelstam, *Proc. 6. Int. Conf. Spectr.* 1957.
- ³¹ H. Spaeth u. H. Krempel, *Z. angew. Phys.* **2**, 7 [1960].
- ³² Cl. Triché u. G. Pérarnau, *Z. Naturforsch.* **31 a**, 503 [1976].
- ³³ J. D. Cobine, *Gaseous Conductors*, Dover Publications, New York 1958.
- ³⁴ W. Elenbaas, *The High Pressure Mercury Vapour Discharge*, North-Holland Publishing Company, 1951.
- ³⁵ E. Antic u. P. Caro, *Spectrochim. Acta* **27 B**, 479 [1972].
- ³⁶ R. R. Shvangiradze, K. A. Oganezov u. B. Ya. Chikhladze, *Optika i Spektroskopiya* **13**, 613 [1962].
- ³⁷ E. Raisen, R. A. Carrigan, V. Raziunas, W. A. Loseke u. E. L. Grove, *Appl. Spectr.* **19**(2), 41 [1965].
- ³⁸ V. Vukanovic, B. Pavlovic u. N. Ikononov, *Proc. 14. Coll. Spect. Int. Debrecen* 515 [1967].
- ³⁹ U. Bauder, *Z. Phys.* **205**, 303 [1967].
- ⁴⁰ K. Hirokawa, *Spectrochim. Acta* **26 B**, 463 [1971].