

Auswertung von ionenempfindlichen Photoplatten durch ein computergesteuertes Graukeil-Densitometer

H.-J. Knab *

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) Mainz

Z. Naturforsch. **35a**, 18–23 (1980); eingegangen am 12. November 1979

Herrn Prof. H. Hintenberger zum 70. Geburtstag gewidmet

Evaluation of Ion-sensitive Photographic Plates in Using an Optical Wedge Microdensitometer.

A procedure for the automatic evaluation of ion-sensitive photographic plates used in spark source mass spectrography is described. Using an optical wedge microdensitometer the line-transmittance profiles are measured and stored. In a second step the transmittance profiles are converted into ion-intensity profiles, according to the equation of Franzen et al. [8], and integrated.

The two methods, peak height and integrated intensities, are compared in terms of precision and accuracy.

1. Einleitung

In der Funkenmassenspektroskopie ist die Photoplatte nach wie vor das am meisten verwendete Ionennachweissystem. Ihr Hauptvorteil liegt im gleichzeitigen Nachweis nahezu aller in festen Körpern vorhandenen Elemente über einen Konzentrationsbereich von bis zu 9 Dekaden. Bei der Verwendung von elektrischen Nachweismethoden werden die Resultate bereits im Verlauf der Messung erhalten, während beim Gebrauch von Photoplatten ein weiterer Auswerteprozess erforderlich ist. Dabei wirken sich die ungenaue Kenntnis der Transparenzkurve, Unregelmäßigkeiten in der Emulsionsschicht, sowie Instabilitäten des elektrischen und magnetischen Feldes des Massenspektrographen, besonders während längerer Expositionsdauern, negativ auf die Meßgenauigkeit aus. Hinzu addieren sich noch Fehler, die beim Photometrieren auftreten, so etwa Schwankungen der Lichtquellenintensität und der Multipliemperfindlichkeit des Photometers. Um dieses zu vermeiden, wurde in der vorliegenden Arbeit für die Auswertung der Photoplatten ein Graukeil-Densitometer verwendet. Die Meßwerte, die mit Hilfe eines solchen Graukeil-Densitometers erhalten werden, sollten unabhängig von den genannten Schwankungen sein. Zugleich wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem per

Computersteuerung die Photoplatten vollautomatisch ausgewertet werden. In dem erstellten Meß- und Auswerteprogramm werden nicht, wie meist üblich [1, 2, 3, 4], die Schwärzungsmaxima der einzelnen Massenlinien zur Konzentrationsbestimmung herangezogen, sondern die gesamten von den Ionen erzeugten Flächenschwärzungen, wodurch eine Erhöhung der Meßgenauigkeit zu erreichen ist [5].

2. Die Meßapparatur

Der Strahlengang des verwendeten Graukeil-Densitometers ist in Fig. 1 vereinfacht dargestellt. Es ist ein Gerät mit der Typenbezeichnung Microdensitometer 3CS von Joyce Loeb Ltd., Gateshead/GB.

Ein Teil des von der Lichtquelle A emittierten Lichtes gelangt über den Weg a zur Photoplatte B und durch einen verstellbaren Spalt C zum Photomultiplier D. Ein weiterer Teil b des von der selben Quelle A stammenden Lichtes gelangt zum Graukeil E und von dort ebenfalls durch einen verstellbaren Spalt F zum Photomultiplier D. Der Strahlunterbrecher G sorgt dafür, daß abwechselnd Strahl a bzw. b in den Multiplier gelangt. Dessen Signale werden im Verstärker H verstärkt. Zugleich wird von hier der Motor I angesteuert, der die Aufgabe hat, den Graukeil in eine solche Position relativ zu Strahl b zu bringen, daß die Strahlen a und b im Photomultiplier das gleiche Signal erzeugen. Im Falle der Abgeglichenheit beider Signale ist die Auslenkung des Graukeils ein Maß für die

* Gegenwärtige Anschrift: Institut für Kristallographie und Petrographie ETH Zürich, CH-8092 Zürich, Schweiz
Reprint requests to Dr. H.-J. Knab, ETH Zürich, Institut für Kristallographie and Petrographie, Sonneggstr. 5, CH-8092 Zürich, Switzerland.

0340-4811 / 80/ 0100-0018 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

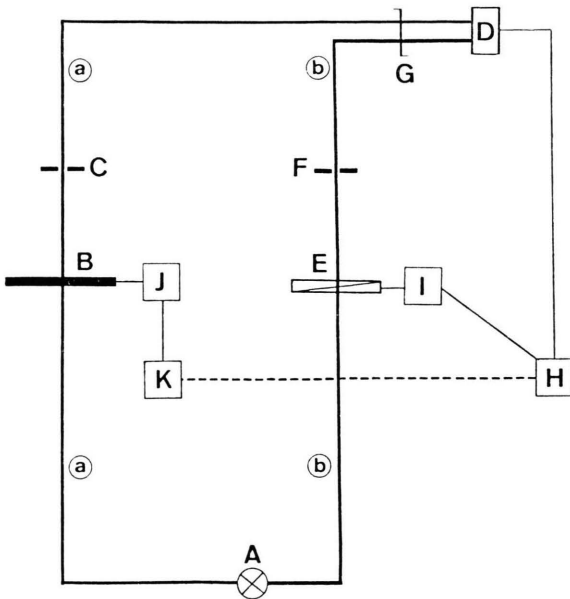


Fig. 1. Schematischer Aufbau des Graukeil-Densitometers (Symbole siehe Text).

momentan bei B zu messende Schwärzung. Der Graukeil selbst ist aus 2 Keilen zusammengesetzt. Der eine besteht aus lichtdurchlässigem, der andere aus lichtabsorbierendem Material. Verglichen mit der allgemein üblichen Art der Transparenzmessung [1, 5, 6], d. h. Verwendung nur des Strahlengangs a in Fig. 1 mit dem Photomultiplierstrom als Transparenzmaß, bietet diese Meßmethode den Vorteil, daß die Meßergebnisse unabhängig von Helligkeitsschwankungen der Lichtquelle wie von Empfindlichkeitsänderungen des Multipliers sind.

Die Photoplatte B liegt auf einem Schlitten, der von dem Schrittmotor J in x - und y -Richtung bewegt werden kann. Die kleinste Schrittweite ist jeweils $5\ \mu$. Der Schrittmotor wird von einem Computer K des Typs Nova 2 der Data General Corporation, Southboro, Massachusetts, USA, gesteuert. Die Programmsprache „Wizzard“ ermöglicht das Steuern des Photoplattenschlittens sowie das Einlesen der jeweiligen Graukeilauslenkungen und der zur Photoplatteposition gehörenden Koordinaten. Zwecks späterer numerischer Datenauswertung können die Meßwerte auf eine Magnetkassette gespeichert werden, größere mathematische Operationen sind mit „Wizzard“ allerdings nicht möglich.

3. Das Meßprogramm

Das in „Wizzard“ erstellte Meßprogramm besteht aus 3 separaten Programmteilen, die nacheinander durchgeführt werden:

- 1) Eichung der Massenskala,
- 2) Photometrieren auswählbarer Massenlinien zwecks späterer Optimierung der Transparenzkurve,
- 3) Photometrieren der Massenspektren.

ad 1): Da mit Hilfe der theoretischen Massenskala [7] die einzelnen Massen eines photographisch registrierten Massenspektrums nur sehr ungenau zu lokalisieren sind, wurden einmalig sämtliche Abstände der Massen 6 bis 238 auf einer geeigneten Standardphotoplatte bestimmt und auf einen Kassettenfile gespeichert. Bei jeder Photoplatteauswertung werden diese Massenabstände eingelesen. Infolge von Feldänderungen unterliegen die Massenabstände jedoch geringfügigen Schwankungen, so daß für jede Platte eine Korrektur notwendig ist. Eine einfache lineare Korrektur, ermittelt aus der Abstandsdivergenz zweier Massen auf der Standard- bzw. auf der zu photometrierenden Platte, erwies sich dabei als ausreichend, um alle Massen eindeutig zu finden.

ad 2): In diesem Programmteil werden die zur Erstellung der Transparenzkurve benötigten Linientransparenzen gemessen. Expositionsweise werden die Transparenzminima sowie die dazu gehörenden Untergrundwerte bestimmt und zusammen mit einer Kennziffer auf die Magnetkassette gespeichert. Da auf eine Photoplatte im allgemeinen 15 Massenspektren mit logarithmischer Ladungsabstufung exponiert werden, nehmen die Intensitäten ein und der selben Masse mit geringer werdender Expositionsladung ab. Um das Photometrieren von sehr schwachen oder nicht mehr vorhandenen Linien zu unterdrücken, werden alle Massen, die einmal eine Schranke 1 unterschritten haben, in den noch verbleibenden Expositionen nicht mehr gemessen. Auf diese Weise wird die Anzahl der pro Spektrum zu messenden Linien im Verlauf der Messung immer kleiner.

ad 3): Dieser Programmteil — das eigentliche Meßprogramm — ist in Form eines Flußdiagramms in Fig. 2 vereinfacht dargestellt. Im Unterschied zur Messung der Transparenzkurve werden hier

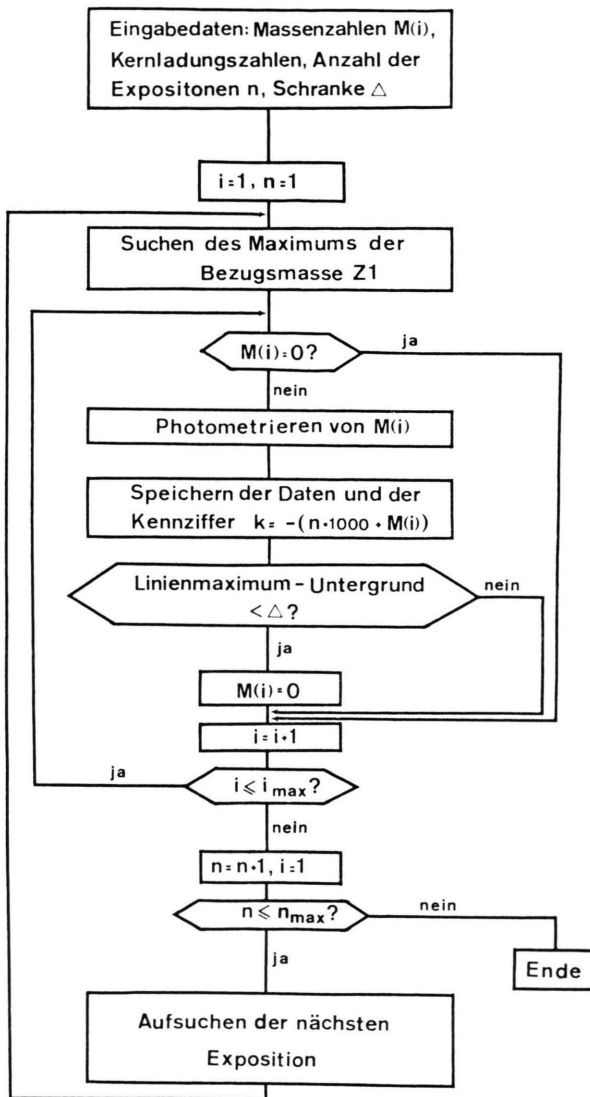


Fig. 2. Vereinfachtes Flußdiagramm des Meßprogramms.

jedoch die gesamten Linienprofile in 5 μ -Schritten datenmäßig erfaßt. Im Durchschnitt werden pro Linie etwa 100 Meßpunkte registriert, was wegen der langsamen Graukeilabgleichung bis zu 10 Sekunden dauern kann. Bei einer Photoplatte mit 1000 zu photometrierenden Linien wird somit eine Bearbeitungszeit von ca. 3 Stunden benötigt.

4. Das Auswerteprogramm

Figur 3 zeigt das Flußdiagramm des in FORTRAN geschriebenen Auswerteprogramms. Die

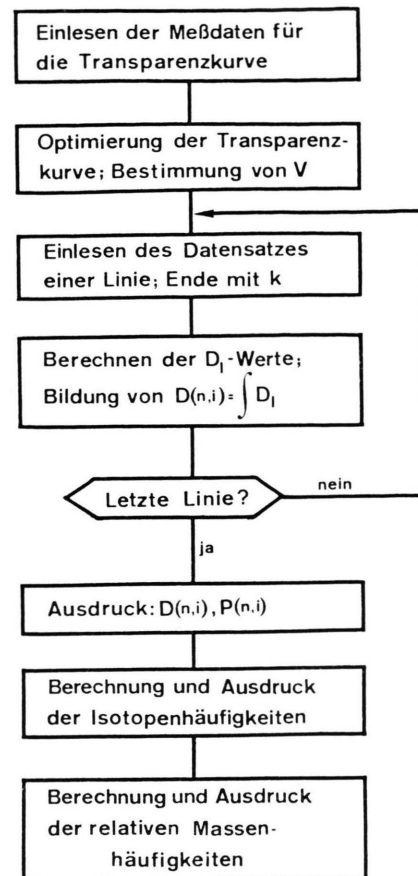


Fig. 3. Vereinfachtes Flußdiagramm des Auswerteprogramms.

Grundlage bildet die von Franzen et al. [8] abgeleitete Relation zwischen Linientransparenz T_1 und der die Linie erzeugenden Ionendichte N :

$$T_1 = T_s + (1 - T_s) \cdot \left(1 + \frac{eN}{V \cdot (1 - T_s)} \right)^{-V} \quad (1)$$

T_s = Sättigungstransparenz,

e = photographische Empfindlichkeit der Photoplatte,

V = Verteilungsparameter der Trefferquerschnitte.

Nach Einlesen der notwendigen Daten erfolgt die Optimierung des Streuparameters V , der die Steigung der Transparenzkurve bestimmt. Ist dieser Parameter bekannt, so kann im Auswerteprogramm Linie für Linie bearbeitet werden, d.h. ein mit dem Densitometer gemessenes Linienprofil

wird mit Hilfe der Transparenzkurve in ein Ionen-dichteprofil umgewandelt und integriert.

Nach Franzen und Schuy [1] ist die photographische Empfindlichkeit zusammengesetzt aus

$$e = e_{\text{phot}} f, \quad (2)$$

wobei f der Empfindlichkeitsverlust der Photoplatte durch den Untergrundschleier und e_{phot} die Empfindlichkeit für Ionen gegebener Masse und Energie ist. Da e_{phot} im allgemeinen unbekannt ist, ist es zweckmäßig, eine photographisch registrierte Ionendichte D_1 einzuführen:

$$D_1 = e_{\text{phot}} N. \quad (3)$$

Mit Gl. (1) wird die photographisch registrierte Ionendichte somit zu:

$$D_1 = \frac{V(1 - T_s)}{f} \left[\left(\frac{1 - T_s}{T_1 - T_s} \right)^{1/V} - 1 \right]. \quad (4)$$

Die Berechnung der Gesamtionendichte D erfolgt über die Integration sämtlicher D_1 -Werte einer Linie. Im Auswerteprogramm ist dies wahlweise nach einem der drei folgenden Verfahren möglich:

I. Rechteckintegration

$$D = \int D_1 dx = \sum_{j=1}^m D_1(j), \quad (5)$$

m = Anzahl der Meßpunkte einer Linie.

II. Parabolische Näherung (Simpsonsche Regel)

$$D = \int D_1 dx = \frac{1}{3} (D_1(0) + 4D_1(1) + 2D_1(2) + \dots + 2D_1(m-2) + 4D_1(m-1) + D_1(m)). \quad (6)$$

III. wie II., jedoch mit zusätzlicher vorheriger Kurvenglättung nach der von Savitzky und Golay [9] beschriebenen Methode

$$D_1(j) = \frac{1}{35} (-3D_1(j-2) + 12D_1(j-1) + 17D_1(j) + 12D_1(j+1) - 3D_1(j+2)). \quad (7)$$

Einen Vergleich der Resultate der nach den 3 Methoden berechneten Gesamtionendichten enthält Tab. 2 (siehe Abschnitt 5).

Als Ergebnisse werden ausgedruckt:

- i) die Gesamtionendichten D ;
- ii) die expositionsnormierten Gesamtionendichten $P = D/Q$ (8)
(Q = Expositionsladung);

- iii) expositionsweise die Isotopenhäufigkeiten

$$h^{i,j} = D^i/D^j \quad (9)$$

(D^i, D^j = Gesamtionendichten der Isotope i bzw. j);

- iv) die relativen Massenhäufigkeiten

$$H^i = P^i/P^j \quad (10)$$

(P^i, P^j = über alle Expositionen gemittelte expositionsnormierte Gesamtionendichten der Masse i bzw. der Bezugsmasse j).

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Qualität der Meßergebnisse ist nach zwei Gesichtspunkten zu beurteilen. Der eine Gesichtspunkt ist die Reproduzierbarkeit der Messungen, der andere die Richtigkeit der Resultate. Zwecks Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde die gleiche Photoplatte fünfmal mit jeweiliger Neueinstellung des Densitometers photometriert. Die gemessenen, auf ^{63}Cu bezogenen atomaren Häufigkeiten sind in Tab. 1 wiedergegeben. Jeder Häufigkeitswert ist dabei durch Mittelwertbildung von 6 (Ba) bis 10 (Cu) Einzellinien entstanden. Die Isotopenverhältnisse in der hier untersuchten Probe (Meteorit Allende) sind durch Isotopenverdünnung verändert worden und sind daher von den natürlichen Isotopenverhältnissen verschieden. Die gemittelte relative Standardabweichung der 5 Auswertungen beträgt 2,3%. Zusätzlich enthält Tab. 1 noch die

Tab. 1. Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Graukeil-Densitometers: 5 Auswertungen der gleichen Photoplatte. Angegeben sind die atomaren Häufigkeiten bezogen auf $^{63}\text{Cu} = 1.00$. Hinzugefügt sind die entsprechenden Resultate, gemessen mit einem Photometer von Steinheil-Lear-Siegler, Ismaning/D (Spalte H). Die Isotopenhäufigkeiten in der untersuchten Probe (Meteorit Allende) stimmen mit den natürlichen nicht überein, da es sich um eine Isotopenverdünnungsanalyse handelt.

	Hf $\pm \sigma$ (σ in %)	H
^{65}Cu	1.21 ± 0.02 (1.7%)	1.2
^{69}Ga	0.418 ± 0.007 (1.7%)	0.38
^{71}Ga	0.777 ± 0.026 (3.4%)	0.72
^{73}Ge	0.514 ± 0.014 (2.7%)	0.49
^{74}Ge	0.881 ± 0.023 (2.6%)	0.83
^{86}Sr	0.713 ± 0.027 (3.8%)	0.69
^{88}Sr	1.32 ± 0.03 (2.3%)	1.3
^{136}Ba	0.210 ± 0.003 (1.4%)	0.24
^{138}Ba	0.273 ± 0.003 (1.1%)	0.31

Tab. 2. Ionendichten von ^{65}Cu , bestimmt in 8 Expositionen einer Photoplatte (Q = Expositionsladung, D = Ionendichte, D/Q = expositionsnormierte Ionendichte, Spalte H: expositionsnormierte Ionendichten, bestimmt durch Messung nur der Linienmaxima. Die Zahlenwerte in Spalte H sind nur relativ zu denjenigen der drei D/Q -Spalten zu sehen).

Q [nC]	Methode I		Methode II		Methode III		H
	D	D/Q	D	D/Q	D	D/Q	
0.03	69.14	2305	68.43	2281	68.83	2294	788
0.06	151.1	2518	150.0	2499	150.2	2500	924
0.10	215.1	2151	208.0	2080	214.7	2147	781
0.30	651.6	2172	664.1	2214	651.2	2171	804
0.60	1525	2544	1545	2673	1519	2531	869
1.0	2225	2225	2240	2240	2222	2222	728
3.0	6309	2103	6344	2115	6291	2057	658
10	20710	2071	20740	2074	20700	2070	720
	D/Q		D/Q		D/Q		
	2261 ± 181 (8.0%)		2260 ± 187 (8.3%)		2249 ± 182 (8.1%)		784 ± 85 (10.8%)

Resultate (Spalte H), die in Verwendung eines anderen Photometers (Steinheil-Lear-Siegler, Ismaning/D) erzielt wurden. Bei diesem Auswertverfahren [1] wurden die Häufigkeiten nur durch Messen der Linienmaxima bestimmt. Wie der Resultatsvergleich zeigt, ist bei fast allen Werten eine gute Übereinstimmung vorhanden. Lediglich die auf Cu bezogenen atomaren Häufigkeiten der Bariumisotope weisen eine etwas größere Abweichung auf, während die Isotopenverhältnisse $^{138}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}$, ermittelt nach beiden Verfahren, nahezu gleich sind. Die Ursache liegt vermutlich in der nur ungenauen Kenntnis der Linienbreiten, die nicht gemessen werden, aber für die Berechnung der atomaren Häufigkeiten aus den Linienmaxima bekannt sein müssen. Der Theorie [10] entsprechend sollten sich die Halbwertsbreiten zweier Linien wie die Quadratwurzeln aus deren Massen verhalten. Dieser Sachverhalt ist bereits von anderen Autoren [3, 5] in Frage gestellt worden. Derartige Schwierigkeiten treten beim Integrationsverfahren allerdings nicht auf, da die Ermittlung der Gesamtionendichte von der Linienbreite unabhängig ist (siehe Gln. (5) oder (6)).

Die mittlere relative Standardabweichung von 2.3% darf hingegen nicht als beim Ionennachweis mittels Photoplaten erreichte Genauigkeit verstanden werden, sondern als die Reproduzierbarkeit für wiederholte Auswertungen der gleichen Photoplatte. Die Analysengenauigkeit bei diesem Nachweisverfahren wird im wesentlichen durch die Probeninhomogenität bestimmt [11], wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist. Tabelle 2 enthält die expositions-

normierten Gesamtionendichten des Isotops ^{63}Cu , ermittelt nach den drei in Abschn. 4 beschriebenen Integrationsmethoden gemessen in 8 Expositionen der gleichen Photoplatte. Alle drei Integrationsverfahren führen zu fast identischen Resultaten, selbst die einfache Rechteckintegration (I) unterscheidet sich nur unwesentlich von den mathematisch genaueren Methoden. Die dabei erreichte mittlere Standardabweichung von 8.1% ist geringer als diejenige, die bei alleiniger Messung des Linienmaximums erhalten wird (Spalte H; 10.8%).

Die Überprüfung der Richtigkeit von Resultaten anhand gemessener Elementhäufigkeiten in Standardproben ist wegen den elementfraktionierenden Vorgängen in der Funkenionenquelle [4, 12, 13] von besonderer Problematik. Beim Bestimmen von Isotopenverhältnissen sollten solche Probleme allerdings nicht auftreten. In Tab. 3 sind einige im Meteoriten Allende gemessenen Isotopenverhält-

Tab. 3. Isotopenhäufigkeiten im Meteoriten Allende ermittelt durch Linienintegration (INT), bzw. durch Messung des Linienmaximums (MAX). Hinzugefügt sind die natürlichen Isotopenverhältnisse (NI).

	NI	INT	MAX
$^{136}\text{Ba}/^{135}\text{Ba}$	1.19	1.16 ± 0.05	1.23 ± 0.05
$^{137}\text{Ba}/^{135}\text{Ba}$	1.72	1.68 ± 0.07	1.72 ± 0.09
$^{138}\text{Ba}/^{135}\text{Ba}$	10.8	10.4 ± 0.5	11.0 ± 0.8
$^{146}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	1.41	1.45 ± 0.06	1.44 ± 0.06
$^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$	1.09	1.07 ± 0.04	1.12 ± 0.06
$^{162}\text{Dy}/^{161}\text{Dy}$	1.35	1.39 ± 0.05	1.40 ± 0.06
$^{163}\text{Dy}/^{161}\text{Dy}$	1.32	1.34 ± 0.06	1.40 ± 0.05

Tab. 4. Isotopenverhältnisse des Eisens im Meteoriten Allende (Fe-Konz. 24%) bestimmt durch Messung der Linienmaxima (A), bzw. Integration der Gesamtlinie (B). Die natürlichen Isotopenverhältnisse des Eisens sind: $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = 15.75$, $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = 0.376$.

Exposition	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ A	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ B	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$
1	13.9	0.340	16.1	0.358
2	9.1	0.349	14.7	0.388
3	15.7	0.417	15.4	0.394
Mittelwert:	12.9 ± 3.4	0.369 ± 0.042	15.4 ± 0.7	0.380 ± 0.019

nisse zusammengestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen ist eine gute Übereinstimmung der gemessenen mit den natürlichen Isotopenverhältnissen einerseits und der beiden Meßmethoden andererseits vorhanden. Gilt es jedoch, die Isotopenverhältnisse von Hauptelementen (Konzentration

> 10%) zu bestimmen, so führt die alleinige Verwendung des Linienmaximums oft zu ungenauen Resultaten. Größere Abweichungen treten vor allem bei Isotopenverhältnissen auf, die wesentlich von 1 verschieden sind, und zwar dahingehend, daß das stärkere Isotop in einer viel zu geringen Häufigkeit gemessen wird. Falls diese Beobachtung einer Linienverbreiterung, verursacht etwa durch Raumladungseffekte, zuzuschreiben ist, dann müßte eine Linienintegration zu besseren Resultaten führen. Daß dies in der Tat so ist, zeigt Tab. 4 anhand der Eisenisotopenverhältnisse, ebenfalls gemessen im Meteoriten Allende (Fe-Konz. 24%). Die Auswertung der gleichen Massenspektren nach den beiden Methoden führt zu unterschiedlichen $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ -Verhältnissen. Dabei weisen die mittels Linienintegration gewonnenen Resultate nicht nur einen deutlich kleineren Meßfehler auf, sondern sie stimmen auch besser mit den natürlichen Isotopenhäufigkeiten überein.

- [1] J. Franzen u. K. D. Schuy, Z. Naturforsch. **21a**, 1479 (1966).
- [2] J. Franzen, W. Schönfeld u. D. Stüwer, Adv. Mass Spectrom. **5**, 322 (1971).
- [3] F. Degreve u. D. Champetier de Ribes, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **4**, 125 (1970).
- [4] S. R. Taylor, Geochim. Cosmochim. Acta **29**, 1243 (1965).
- [5] R. A. Burdo, J. R. Roth u. G. H. Morrison, Anal. Chem. **46**, 701 (1974).
- [6] M. Desjardins, Adv. Mass Spectrom. **4**, 439 (1968).
- [7] J. Mattauch u. E. Waldmann, Z. Naturforsch. **8a**, 293 (1953).
- [8] J. Franzen, K. H. Maurer u. K. D. Schuy, Z. Naturforsch. **21a**, 37 (1966).
- [9] A. Savitzky u. M. J. E. Golay, Anal. Chem. **36**, 1627 (1964).
- [10] A. Cornu, Adv. Mass Spectrom. **4**, 408 (1968).
- [11] G. H. Morrison u. A. M. Rothenberg, Anal. Chem. **44**, 515 (1972).
- [12] J. F. Jaworsky u. G. H. Morrison, Anal. Chem. **46**, 2080 (1974).
- [13] H. Hintenberger, Fortschr. Miner. **54**, 141 (1977).