KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Reaktorwerkstoffe

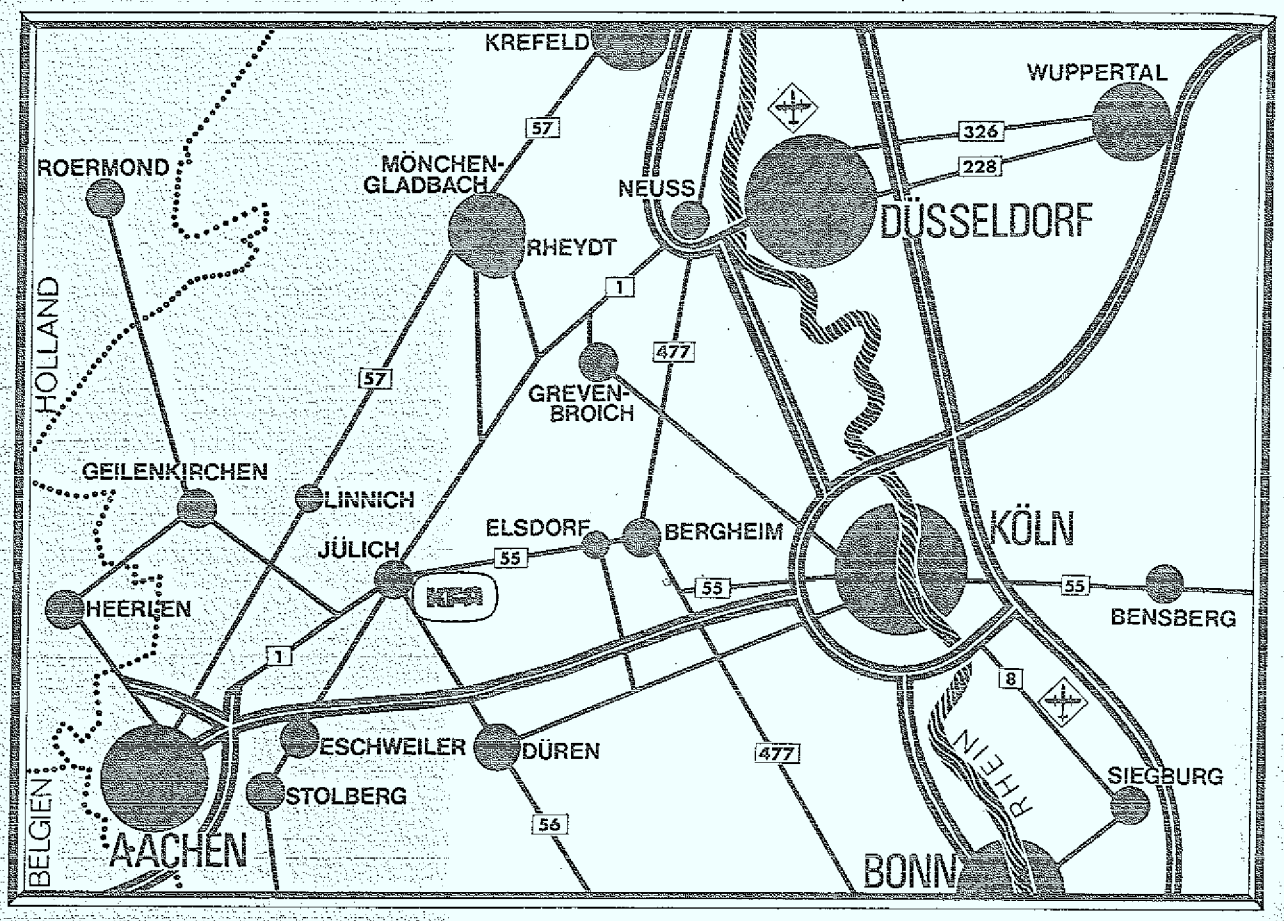
Über die Beeinflussung des Lichtbogens als spektrochemische Anregungsquelle mit Hilfe von Zusatzsubstanzen und homogenen Magnetfeldern

von

R. Schaeps

Jül - 1210
Juni 1975

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1210

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül - 1210

Dok.: Graphite - Electric Arc
Titanium Oxide Mixture - Electric Arc
Graphite Spectral Analysis - Hg Influence
Graphite Spectral Analysis - Zn Influence
Graphite Spectral Analysis - Ga Influence
Graphite Spectral Analysis - Tl Influence
Graphite Spectral Analysis - Magnetic Field Influence
Ti Oxide Spectral Anblysis - Hg Influence
Ti Oxide Spectral Analysis - Zn Influence
Ti Oxide Spectral Analysis - Ga Influence
Ti Oxide Spectral Analysis - Tl Influence
Ti Oxide Spectral Analysis - Magnetic Field Influence

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Über die Beeinflussung des Lichtbogens als spektrochemische Anregungsquelle mit Hilfe von Zusatzsubstanzen und homogenen Magnetfeldern

von

R. Schaeps

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

The Influence of Additives and Homogeneous Magnetic Fields on the Electric Arc applied as Source for Spectrochemical Excitation

by

Roland Schaeps

ABSTRACT

This report presents some basic investigations concerning the influence of additives and of a homogeneous magnetic field on the spectroscopic analysis of graphite and of titania-mixtures in a 10 Amp arc.
The influence of a homogeneous magnetic field on the integral line-intensity of different trace-elements (Hg, Zn, Ga, Tl) in graphite and on their axial and radial distribution in an arc-plasma is described in detail. Parameters were the strength of the magnetic field (0, 100, 200, 400 G) and the physical properties of the trace-elements, e.g. their mass and ionization potential.
Besides, by non-destructive and continuous x-ray absorption measurements, the evaporation of some metal oxides from graphite anodes was determined and plotted against the strength of the magnetic field.
As a particular result the influence of the added Ga_2O_3 on the line-intensity of trace elements in a graphite-matrix was found to depend on the concentration of Ga_2O_3 and the ionization potential of the elements investigated.
In analysis of the titania-graphite mixtures it could be demonstrated that, contrary to PTFE as an additive, Ga_2O_3 has an arc stabilizing effect.

Kernforschungs-
anlage Jülich
GmbH IRW

JÜL - 1210
Dissertation

Juni 1975

Über die Beeinflussung des Lichtbogens als spektrochemische Anregungsquelle mit Hilfe von Zusatzsubstanzen und homogenen Magnetfeldern

von

Roland Schaeps

KURZFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden Grundlagenuntersuchungen über den Einfluß von Zusatzsubstanzen und homogenen Magnetfeldern bei der Spektralanalyse von Graphit und TiO_2-Mischungen im 10 A-Lichtbogen dargestellt.
Im einzelnen wird der Einfluß eines homogenen Magnetfeldes auf die Gesamtlinienintensität verschiedener Spurenelemente (Hg, Zn, Ga, Tl) in Graphit sowie deren axiale und radiale Verteilung im Bogenplasma untersucht. Als Parameter dienen die Magnetfeldstärke (0, 100, 200, 400 G) und die physikalischen Daten der Spurenelemente wie Masse und Ionisationspotential.
Daneben werden durch Einführung der Röntgenabsorptionsmessung als neue Meßmethode die Verdampfungsvorgänge verschiedener Metalloxide aus Graphitanoden in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke kontinuierlich und zerstörungsfrei bestimmt.
Im besonderen ist zu bemerken, daß der Einfluß der Zusatzsubstanz Ga_2O_3 auf die Linienintensität der Spurenelemente in einer Graphitmatrix abhängig ist von der Ga_2O_3-Konzentration und vom Ionisationspotential der untersuchten Elemente.
Bei der Analyse von TiO_2-Graphitmischungen wurde festgestellt, daß die Zusatzsubstanz Ga_2O_3 im Gegensatz zu PTFE eine bogenstabilisierende Wirkung ausübt.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Aufgabe der Emissionsspektralanalyse im weitesten Sinne ist die Untersuchung der Art der chemischen Elemente und ihres Gehaltes in einer Probe mit Hilfe der Emissionsspektren von Atomen, Ionen und Molekülen. Das spektrochemische Analysenverfahren beruht darauf, daß die Intensität einer von einem angeregten Molekül, Ion oder Atom emittierten Strahlung von der Konzentration des betrachteten Elementes in der Probe abhängt. Im Idealfall, der aber nur sehr selten auftritt, ist dieser Zusammenhang linear. Diese Linearität kann durch viele Faktoren gestört werden, die an verschiedenen Stellen zwischen Probenverdampfung und Registrierung des emittierten Lichtes wirksam werden können.

Nach Mandelstam[1)] läßt sich dieser Bereich, der sogenannte Anregungsweg, in folgende einzelne Schritte unterteilen:

a) Probenverdampfung,
b) Teilchentransport im Plasma,
c) Anregung und Emission,
d) Registrierung der Linienintensität.

Die schließlich meßbare Linienintensität kann, wie gesagt, durch verschiedene Parameter beeinflußt werden:

- Parameter, die die Vorgänge in der Probe bestimmen und dadurch direkt und indirekt Einfluß auf die Probenverdampfung ausüben. Direkten Einfluß haben die physikalischen Eigenschaften des Probenmaterials und die Form der Elektroden, ebenso die zugeführte Energie; indirekt wirken sich eventuell auftretende chemische Reaktionen aus.
- Parameter, die ihren Einfluß auf die Intensität während des zweiten und dritten Teilschrittes des Anregungsweges ausüben.

Diese letzteren Einflußfaktoren können ihrerseits von denen der ersten Gruppe abhängig sein. Dabei unterscheidet man folgende Größen:

a) Plasmatemperatur,
b) Elektronendichte,
c) Transportvorgänge,
d) äußere Bedingungen, wie z.B. ein zusätzliches Magnetfeld.

Bereits in der Vergangenheit wurde die Wirkung einiger der aufgezählten Einflußgrößen für verschiedene Matrixwerkstoffe untersucht. So wurden etwa die chemischen Reaktionen an verschiedenen Beispielen für eine Graphitmatrix behandelt [2-5]. Hierbei wurde u.a. festgestellt, daß viele Metalloxide in einer Graphitprobe während des Abbrandes in Carbide oder Metalle umgesetzt werden. Die Bildung der Carbide kann auf die Analyse einen ungünstigen Einfluß haben, weil häufig ein erheblich schlechteres Verdampfungsverhalten und niedrigere Dampfdrücke vorliegen als bei Metallen oder Oxiden.
Reaktionen mit dem Matrixmaterial treten aber nicht nur in graphitischen Werkstoffen auf, sondern können auch in oxidischen Materialien beobachtet werden. In TiO_2-Mischungen können zum Beispiel Reaktionen der Spurenelemente mit dem TiO_2 zu Titanaten stattfinden[6]. Einige Elemente werden durch die Bildung sehr stabiler und schwer verdampfbarer Titanate wie z.B. Zinktitanat völlig dem Nachweis entzogen.

Eine chemische Reaktion im Probenmaterial kann sich aber auch günstig auf den spektroskopischen Nachweis von Spurenelementen auswirken, wenn nämlich die Matrixwerkstoffe dadurch weniger flüchtige Verbindungen eingehen. Das ist z.B. für Mischungen UF_4 und ZnO[7] oder UF_4 und Al_2O_3[8] festgestellt worden.

Das flüchtige UF_4 wird hier teilweise in das weniger flüchtige UO_2 umgewandelt, wodurch die Verdampfung der Spurenelemente gegenüber der Verdampfung des Matrixmaterials bevorzugt wird. Untersuchungen der Wirkung chemischer Reaktionen wurden auch an Al_2O_3[9] und an Silizium[10] als Matrixwerkstoffe durchgeführt.
Als sehr schwierig erwies sich diese Beeinflussung bei der Analyse von Metallen und Metallegierungen. Bei Cu-Ni-Legierungen z.B. stellte sich heraus, daß die Linienintensität der Spurenelemente stark von der Verdampfungsgeschwindigkeit abhängig ist, die ihrerseits durch die Zusammensetzung der Probe beeinflußt wird[11,12].

Die Verdampfungsgeschwindigkeit hat sich als ein sehr wichtiger Einflußfaktor der Linienintensität herausgestellt. Die Auswirkungen ihrer Änderung wurden außer in den oben genannten Arbeiten von mehreren anderen Arbeitsgruppen für verschiedene Materialien, u.a. U_3O_8, NaCl, SiO_2, untersucht[13-20]. Dabei wurden die Änderungen der Verdampfungsrate entweder durch Zusätze zum Probenmaterial oder durch Variation der Anodenform bewirkt.

Auch die Änderung der Plasmaparameter Temperatur, Elektronendichte, Verweilzeit und Transportgeschwindigkeit durch Zusätze zum Matrixmaterial[21-29] oder durch Anwendung eines äußeren Magnetfeldes[23] wurden bereits analysiert. In diesen Arbeiten konnten dadurch erste teilweise Erklärungen der Matrixeffekte und der verschiedenen, bis dahin unerklärlichen Einflüsse auf die Intensitäten der Emissionslinien gefunden werden.

1.2 Problemstellung

Wie auf den vorangegangenen Seiten dargestellt, sind auf dem Gebiet der Beeinflussung der Linienintensität in der Emissionsspektralanalyse viele wichtige Detailarbeiten durchgeführt worden. Häufig aber fehlt diesen Arbeiten entweder die Einordnung in einen Gesamtrahmen, der ihre Verwendung bei der Beurteilung des letztlich entscheidenden Nachweises chemischer Elemente unmittelbar erlaubt; oder die Einflußparameter wurden, teilweise äußerst detailliert und sorgfältig, hinsichtlich ihres Wirksamwerdens bei einzelnen Schritten des Anregungsweges betrachtet, nicht aber bezüglich ihrer Rolle für den Nachweisvorgang.

In dieser Arbeit soll darum versucht werden, unter Zugrundelegung der bereits bekannten Details und Teilergebnisse für zwei Matrixwerkstoffe den Einfluß von Zusatzelementen zum Probenmaterial und die Wirkung eines äußeren Magnetfeldes auf den Nachweisvorgang selber, also auf die eigentliche Spektralanalyse zu untersuchen.

Als Matrixwerkstoffe wurden Graphit und Titandioxid gewählt. Dabei hat Graphit wegen seiner guten Abbrandeigenschaften als Elektrodenmaterial in der Spektralanalyse mit Lichtbogen erhebliche Bedeutung erlangt. Hinzu kommt, daß der Bestimmung des Reinheitsgrades von Graphiten für ihren Einsatz in Reaktoren entscheidende Wichtigkeit zukommt. Das bedeutet, daß die Spurenanalyse fertigungstechnischer und natürlicher Verunreinigungen in Graphit mit höchster Genauigkeit durchführbar sein muß, wozu sich gerade die Spektralanalyse unter Umständen besonders gut eignet.
Die Prüfung des Reinheitsgrades bzw. die Analyse der Verunreinigungen war auch für die Wahl des zweiten Matrixwerkstoffs, des TiO_2, ausschlaggebend. Da TiO_2 in der

Industrie ein wichtiger Grundstoff zur Herstellung weißer Pigmente und Farbstoffe ist und sowohl der Farbton als auch die Beständigkeit der Pigmente vom Reinheitsgrad des TiO_2 abhängen, ist auch hier eine Analyse hoher Genauigkeit notwendig.

Schließlich soll noch versucht werden zu prüfen, ob sich zwischen den eingestellten Variationen der Nachweisbarkeit der Spurenelemente in Graphit einerseits und in TiO_2 andererseits Zusammenhänge finden lassen, da aus verschiedenen später zu diskutierenden Gründen häufig nicht reines TiO_2 zum Einsatz kommt, sondern eine Mischung aus TiO_2 und Graphit als Elektrode verwendet wird.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Spektrale Linienintensität

Das von einer spektrochemischen Lichtquelle emittierte Licht setzt sich aus Spektrallinien zusammen, die durch Anregung verschiedener Bestandteile des Bogenplasmas entstehen. Das Plasma des für die hier beschriebenen Untersuchungen eingesetzten Gleichstrombogens besteht aus Atomen, Molekülen, Elektronen und Ionen. Wegen der Temperaturabhängigkeit der Ionisation treten in solchen Bogenplasmen bei Temperaturen zwischen 4000 und 7000 K hauptsächlich nur einfach geladene Ionen auf, weil die Temperatur normalerweise nicht für eine Mehrfachionisation ausreicht. Die gebundenen Elektronen der Teilchen im Plasma können durch Aufnahme diskreter Energiemengen auf ein Niveau höherer Energie gebracht werden. Beim Übergang der Elektronen solcher angeregter Atome bzw. Moleküle in energetisch tieferliegende Niveaus oder bis zum Grundzustand werden die Energiedifferenzen zwischen den beteiligten Energieniveaus als Energiequanten

emittiert, die im Spektrographen als Spektrallinien nachweisbar sind (Abb. 1). Dabei ist die Frequenz ν der emittierten Strahlung von der Energiedifferenz ΔE der Energieniveaus abhängig:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \qquad (1)$$

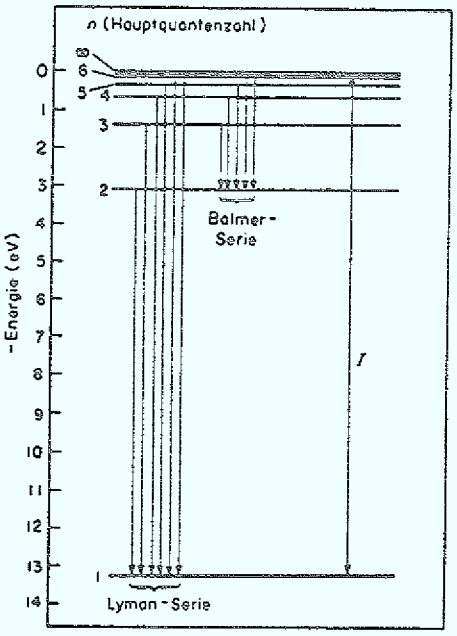


Abb. 1:
Vereinfachtes Energieniveaudiagramm des Wasserstoffatoms mit einigen Spektralserien.

Die Intensität I einer bestimmten Spektrallinie ist von der Frequenz der emittierten Strahlung abhängig, von der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Energieniveaus und der Anzahl der Teilchen, die bis zum höheren der beiden betrachteten Energieniveaus angeregt sind. Der Zusammenhang zwischen diesen Größen ist durch Gl. 2 gegeben:

$$I_{qp} = h \cdot \nu_{qp} \cdot A_{qp} \cdot n_q \qquad (2)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

A_{qp} = Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand $q \rightarrow p$
ν_{qp} = Frequenz des Überganges $q \rightarrow p$
n_q = Teilchendichte im Niveau q
h = Planck'sche Konstante.

Für das hier betrachtete Gleichstrombogenplasma kann ein thermisches Gleichgewicht angenommen werden[30-33]. Ein thermisches Gleichgewicht impliziert folgende Aussagen:

a) Sämtliche Teilchen im Plasma besitzen die gleiche kinetische Energie, d.h., das Plasma weist lokal und zeitlich eine konstante Temperatur auf;

b) die Besetzung aller Energiezustände entspricht für jede Teilchensorte einer Boltzmannverteilung. Damit wird die Teilchendichte im Energieniveau q durch folgende Beziehung beschrieben:

$$n_q = n_t \cdot \frac{g_q}{Z} \cdot \exp\left(-\frac{E_q}{kT}\right) \qquad (3)$$

n_t = Gesamtzahl aller Teilchen der betreffenden Teilchensorte,
g_q = statistisches Gewicht des Zustandes q,
Z = Zustandssumme $Z = \sum g \cdot \exp(-\frac{E}{kT})$,
k = Boltzmannkonstante,
T = Temperatur in Kelvin;

c) die Ionisationsvorgänge im Plasma können durch die Sahagleichung beschrieben werden.

Für die Ionisationsreaktion eines Atoms,

$$\text{Atom} \rightleftharpoons \text{Ion} + e$$

wurde die Gleichgewichtskonstante $k_n = \frac{n_i \cdot n_e}{n_a}$ von Saha bestimmt[34,35]. Diese Konstante k_n ist von der Temperatur abhängig:

$$k_n = S_n(T) \qquad (4)$$

$$S_n(T) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot 2\frac{Z_i}{Z_a} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \qquad (5)$$

Z_i, Z_a = Zustandssummen der Ionen und Atome
m = Elektronenmasse
E_i = Ionisationspotential

Für die oben genannte Ionisationsreaktion ist der Ionisationsgrad α gegeben durch

$$\alpha = \frac{n_i}{n_a + n_i} \qquad (6)$$

Aus der Definition der Gleichgewichtskonstanten und Gl. 6 erhält man einen Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Ionisationsgrad:

$$S_n(T) = n_e \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} \qquad (7)$$

Wenn der Ionisationsgrad bekannt ist, kann die Intensität einer Atomlinie durch die folgende Gl. 8 beschrieben werden:

$$I_a = \frac{d}{4\pi} \cdot g_q \cdot A_{qp} \cdot h \cdot \nu_{qp} \cdot (1-\alpha) \cdot n_t \cdot \frac{1}{Z_a} \cdot \exp\left(-\frac{E_q}{kT}\right) \qquad (8)$$

Für eine Ionenlinie gilt entsprechend:

$$I_i = \frac{d}{4\pi} \cdot g_q^+ \cdot A_{qp}^+ \cdot h \cdot \nu_{qp}^+ \cdot \alpha \cdot n_t \cdot \frac{1}{Z_i} \cdot \exp\left(-\frac{E_q^+}{kT}\right) \qquad (9)$$

Die Kenntnis dieser Gleichungen macht es möglich, die Wirkung vieler Einflußgrößen auf die Linienintensitäten zu interpretieren, sofern die Einflußgrößen sich auf Temperatur, Elektronendichte oder Gesamtteilchenzahl einer Teilchensorte auswirken.
Aus den Gleichungen (8) und (9) folgt, daß die Intensität jeder Spektrallinie in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum durchläuft. Der Verlauf des Emissionskoeffizienten, dargestellt durch den Quotienten I/I_{max}, ist in Abb. 2 für die Atomlinie C I 247,85 nm als Funktion der Temperatur[36] dargestellt. Der Ionisationsgrad α steigt mit zunehmender Temperatur, demzufolge nimmt gleichzeitig die Zahl der Atome ab. Der Wert des Exponential-

koeffizienten fällt sehr stark mit steigendem Anregungspotential. Die Lage des Intensitätsmaximums ist also abhängig vom Ionisationsgrad und vom Anregungspotential. In Abb. 3 ist die Abhängigkeit der Intensität vom Anregungspotential für Temperaturen zwischen 4000 K und 8500 K graphisch dargestellt. Dabei wurde als Vergleichstemperatur 6500 K gewählt.

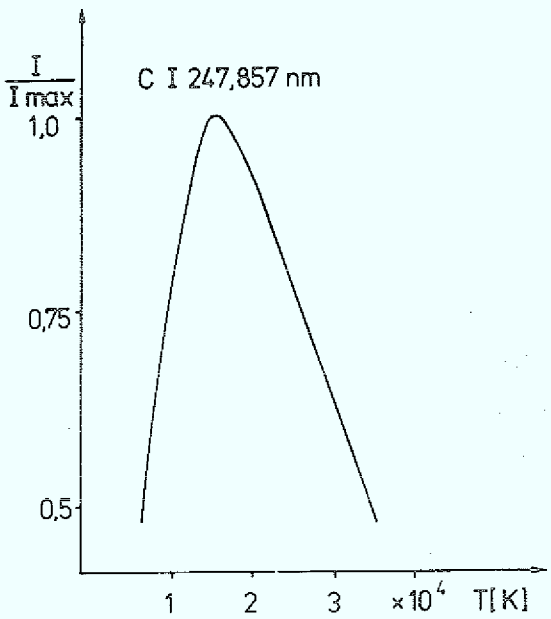


Abb. 2:

Der relative Verlauf des Emissionskoeffizienten der Linie C I 247,85 nm als Funktion der Temperatur (aus [36])

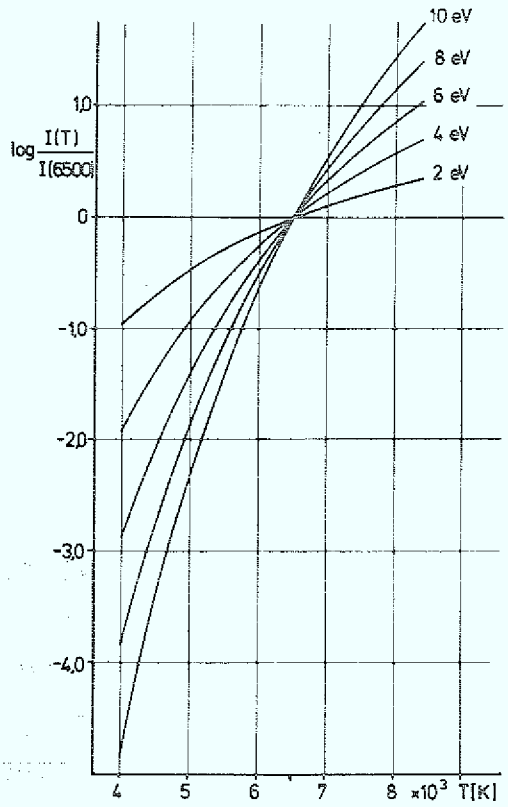


Abb. 3:

Die Abhängigkeit der Linienintensität vom Anregungspotential und der Temperatur aufgrund von Änderungen des Exponentialkoeffizienten exp (- E_a/kT). Vergleichstemperatur 6500 K.

2.2 Schwärzungstransformation

Das vom Lichtbogen während des Bogenbrandes emittierte Licht, das die Information über den physikalischen und chemischen Zustand des Bogenplasmas enthält, kann mit Hilfe von photographischen Schichten gespeichert werden. Die verschiedenen Intensitäten werden dabei in unterschiedliche Schwärzungen umgesetzt. Der Zusammenhang zwischen der Exposition I . t, I = Intensität der Spektrallinie und t = Belichtungszeit, und der entstehenden Schwärzung wird durch die Schwärzungskurve (Gl. 1o) beschrieben:

$$S = f\,(\log I \,.\, t) \qquad (1o)$$

Die Schwärzung S wird dabei als der dekadische Logarithmus der Opazität O oder des reziproken Wertes der Transparenz T einer von weißem Licht bestrahlten Schicht definiert:

$$S = \log O = \log\frac{1}{T} = \log\frac{I_o}{I} \qquad (11)$$

Die Schwärzung oder Dichte D wird gemessen, indem auf die zu messende Stelle der fotografischen Schicht ein weißes Lichtbündel der Intensität I_o gerichtet wird, dessen Restintensität I nach dem Durchgang durch die geschwärzte Fotoschicht gemessen wird. Aus dem Verhältnis I_o/I wird gemäß Gl. 11 die Schwärzung berechnet.
Der Verlauf der Schwärzungskurve ist im wesentlichen von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung und von der benutzten Fotoschicht abhängig (Abb. 4).

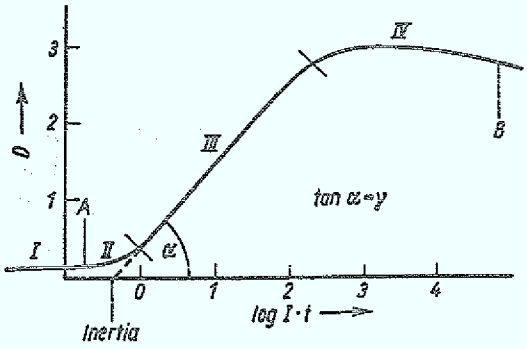


Abb. 4: Die charakteristische Kurve des Fotomaterials (aus [37])

Der Verlauf der Kurve zeigt folgende charakteristische Bereiche: Der Beginn der Kurve (I) zeigt eine konstante Schwärzung, den sog. Schleier oder Untergrund, dessen Dichte von den Entwicklungsbedingungen und dem Fotomaterial abhängig ist. Die Schwärzungszunahme in Abhängigkeit von der Exposition beginnt im Schwellenpunkt A.
In diesem Punkt beginnt der Bereich des Fußes der Schwärzungskurve (II). Der Fuß erstreckt sich bis zum geradlinigen Teil (III), der für die Spektroskopie den wichtigsten Arbeitsbereich darstellt. Dieser geradlinige Teil der Schwärzungskurve geht in den Schulterbereich(IV)über, der sich bis zum Sättigungsgebiet der Kurve ausdehnt.
In diesem Sättigungsgebiet haben Unterschiede in der Exposition keine wesentlichen Unterschiede in der Schwärzung zur Folge. Bei einigen Fotomaterialien kann sich an das Gebiet der Sättigung ein weiterer Bereich anschließen, das Solarisationsgebiet, in dem die Schwärzung mit steigender Exposition wieder abnimmt.
Diese Abnahme der Schwärzung ist durch eine Rückbildung des Silberhalogenids aus dem ausgeschiedenen Silber und dem in der Schicht verbleibenden Halogen zu erklären.
Das Licht sorgt hier für die benötigte Reaktionsenergie.

Für spektroskopische Messungen sind der geradlinige Teil und der Fuß der Schwärzungskurve verwendbar.
Verwendet man den linearen Teil der Schwärzungskurve, können aus der Steigung γ und den gemessenen Schwärzungswerten bei Kenntnis der Belichtungszeit t die gesuchten Intensitäten der Spektrallinien berechnet werden.
Zur Berechung der Intensität aus Schwärzungen im Fußbereich kann die Schwärzungskurve durch eine Transformation nach Kaiser[38,39] gestreckt werden. Die transformierte Schwärzung wird dann nach folgender Formel berechnet:

$$R = (1-\varkappa) \cdot S + \varkappa \cdot \log (10^{S}-1) \qquad (12)$$

Der Richtwert $\varkappa$ läßt sich nach Kaiser[38,39] bestimmen. Die $\varkappa$ - und γ-Werte sind für eine bestimmte Plattensorte von der Wellenlänge der zum Belichten benutzten Strahlung abhängig.
Für die in dieser Arbeit benutzten Fotoplatten Kodak SA-1 wurden die $\varkappa$ - und γ-Werte in Abhängigkeit von der Wellenlänge in der angegebenen Weise bestimmt. Dabei wurde der gesamte Empfindlichkeitsbereich der SA-1-Platten (von etwa 2300 Å bis 4400 Å) erfaßt (Abb. 5a,b).
Nach Ermittlung der Verläufe für $\varkappa$ und γ können anschließend die gesuchten Intensitäten der Spektrallinien aus Wellenlänge und Linienschwärzung berechnet werden. Graphisch erhält man auf diese Weise eine 3-dimensionale Darstellung der Linienintensitäten als Funktion von Schwärzung und Wellenlänge (Abb. 6a,b).
Die Darstellung im logarithmischen Maßstab ist außer aus praktischen Gründen, nämlich zur Erzielung eines linearen Verlaufs der Werte über einen sehr großen Bereich, auch aus folgendem Grund gewählt: Das menschliche Auge empfindet den Unterschied verschiedener Intensitäten nicht in ihrem absoluten Wert, sondern nur in der Differenz der logarithmischen Werte der Intensitäten (Gesetz von Weber-Fechner[40]). So erscheint der Unterschied zwischen Beleuchtungsstärken von 10.000 cd/cm^2 und 1000 cd/cm^2 ebenso groß wie zwischen 1000 cd/cm^2 und 100 cd/cm^2. Eine logarithmische Darstellung der Intensitätswerte übermittelt daher am besten den optischen Eindruck eines Intensitätsverlaufes.
Bei den meisten spektralanalytischen Arbeiten ist es nicht ausreichend, die Intensitäten nach dem einfachen, oben beschriebenen Verfahren zu bestimmen. Oft müssen Untergrundschwärzungen berücksichtigt werden, oder die Intensitäten verschiedener, gerade ausgemessener Linien sollen aufeinander bezogen werden. Darum mußte für die Auswertung der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen das zur Verfügung stehende Rechenprogramm für eine IBM 360/165-Anlage in folgender Weise erweitert werden:

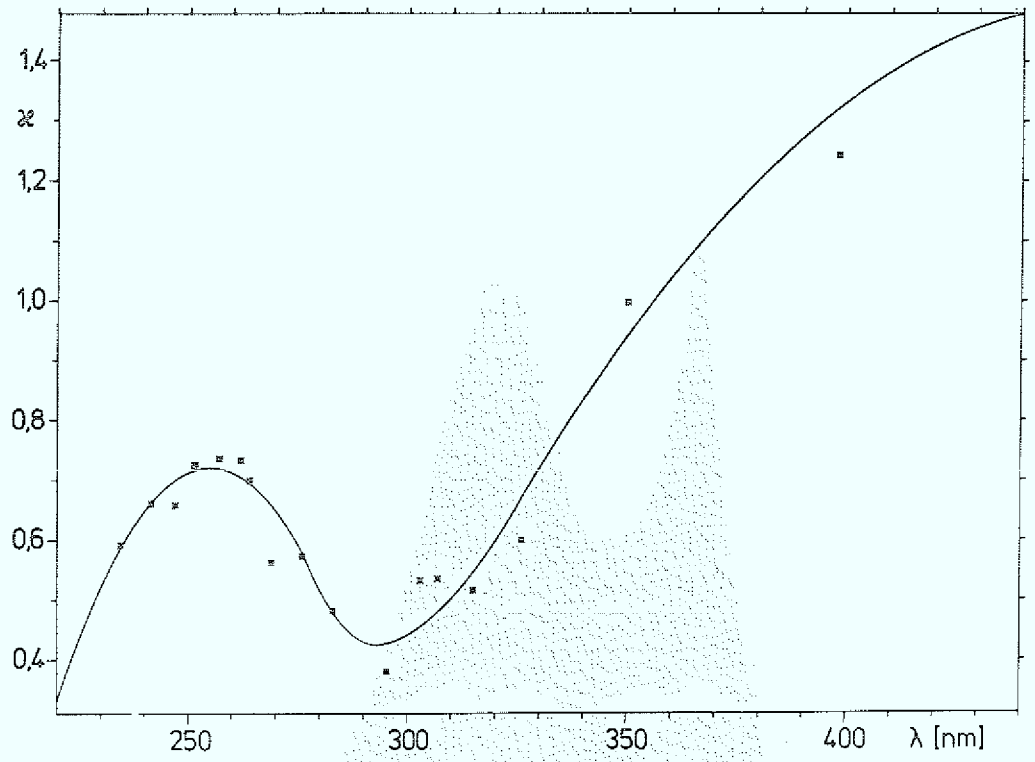


Abb. 5a: Verlauf der ϰ -Werte in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Kodakplatte SA-1

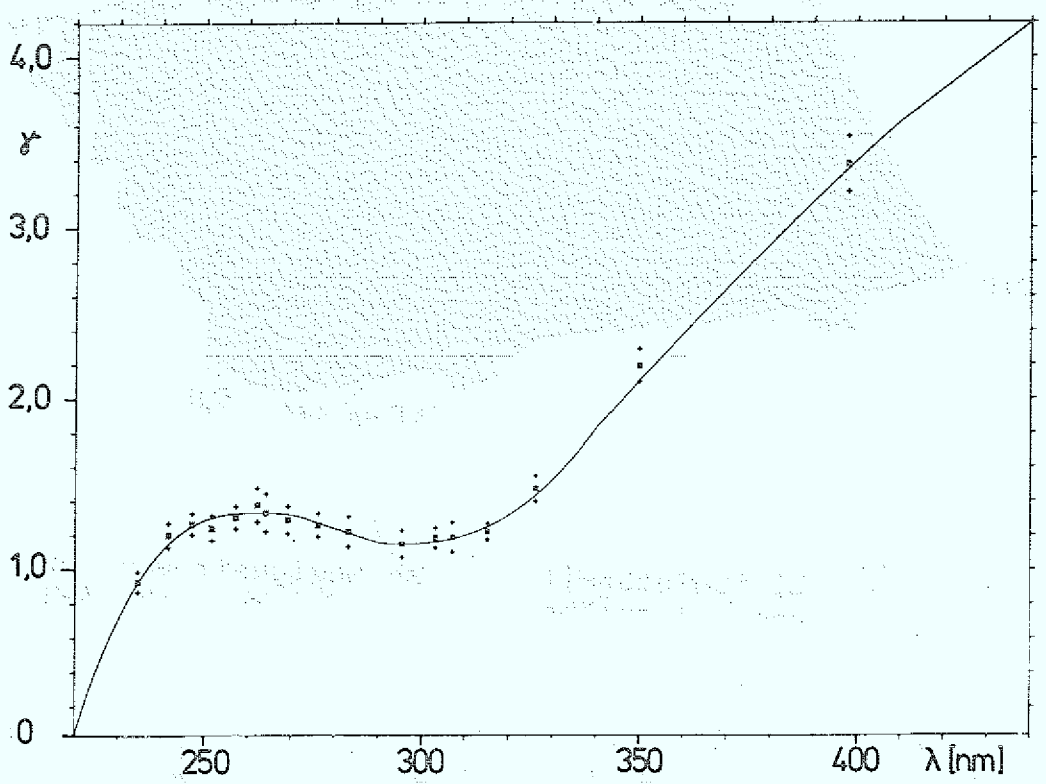


Abb. 5b: Verlauf der γ -Werte in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Kodakplatte SA-1

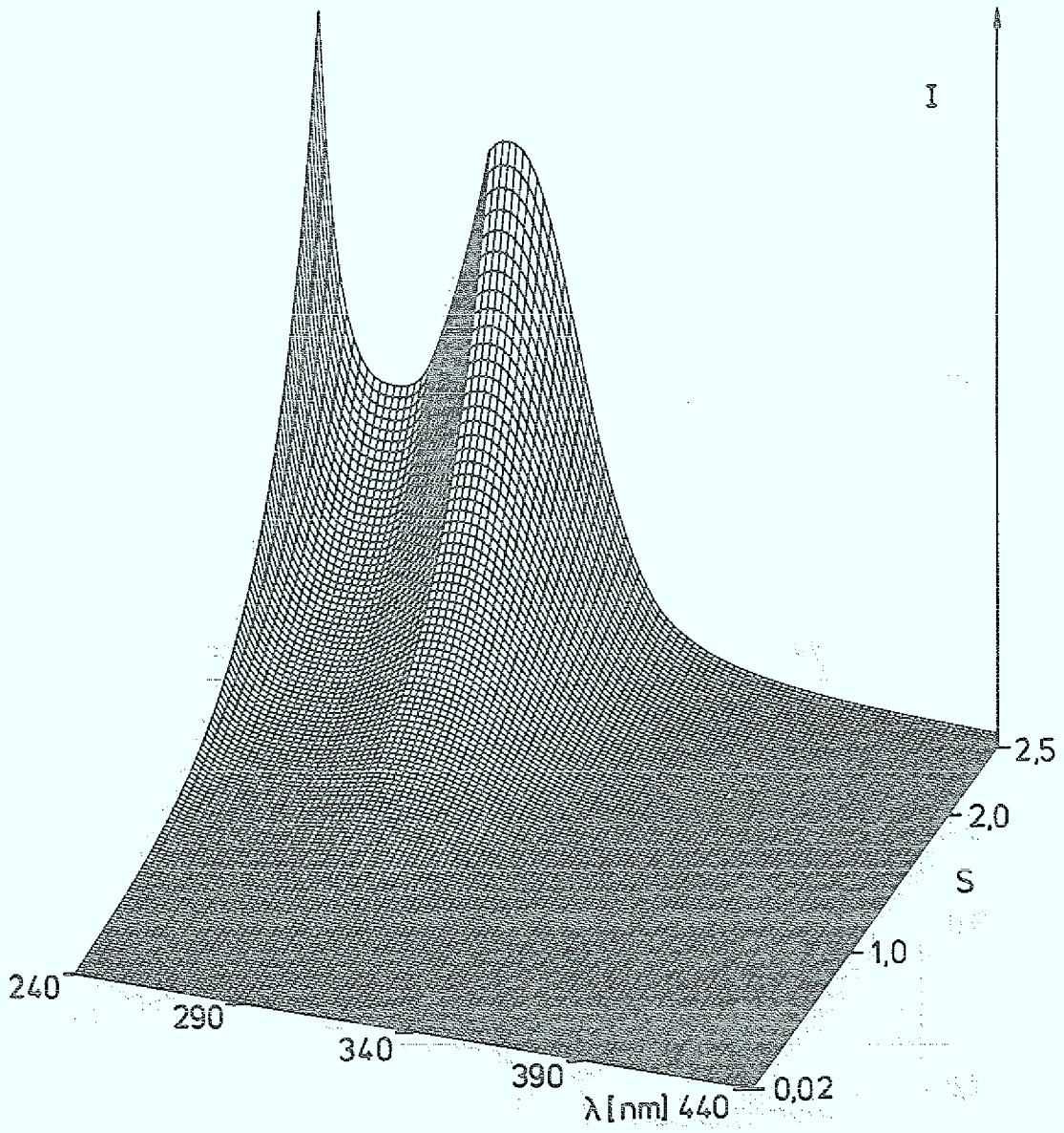


Abb. 6a: Linienintensität in Abhängigkeit von Schwärzung und Wellenlänge für die Kodakplatte SA-1

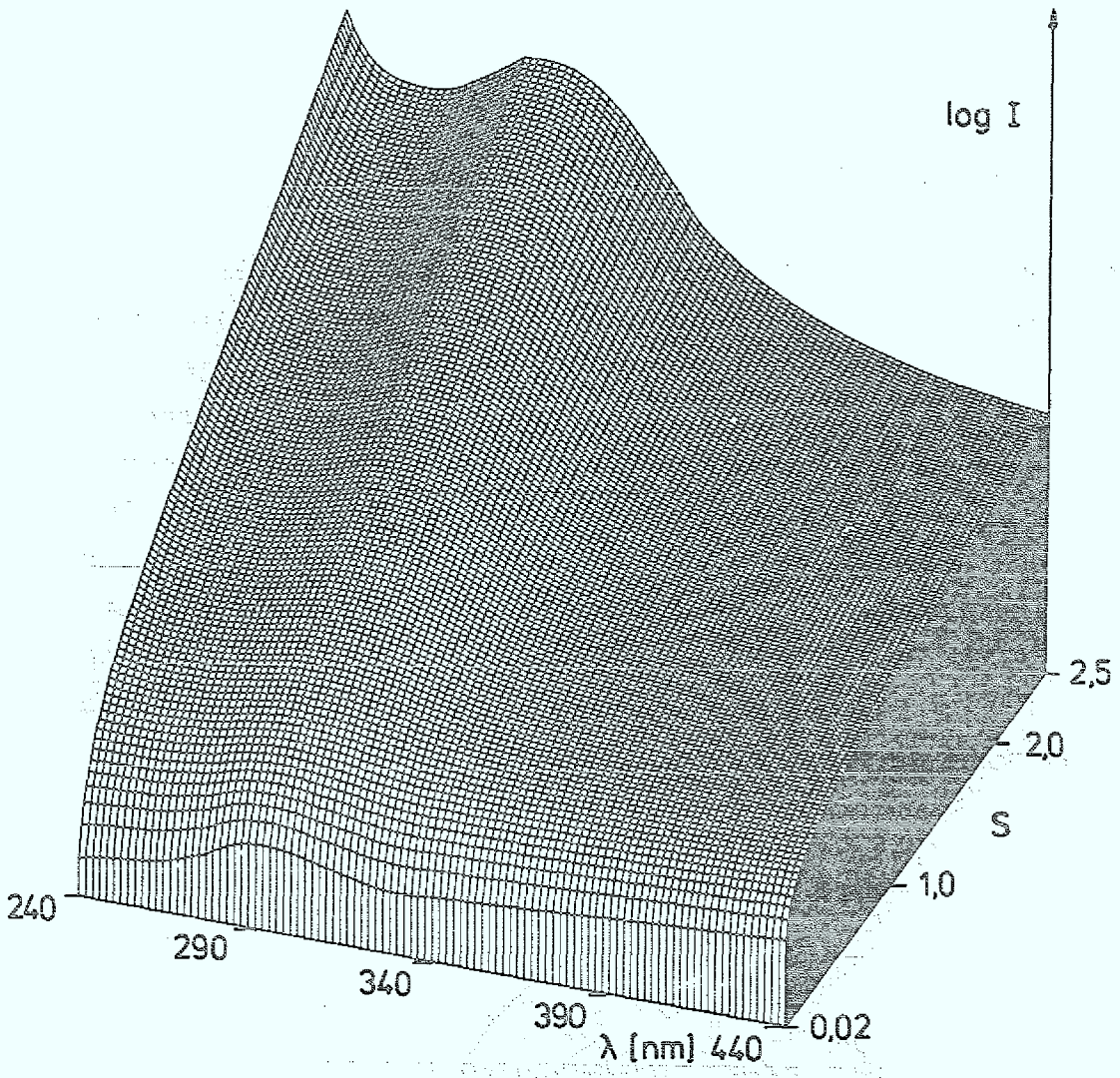


Abb. 6b: Log I (Y) in Abhängigkeit von Schwärzung und Wellenlänge für die Kodakplatte SA-1

a) Berechnung von Intensitäten aus Schwärzungsgraden
b) Berücksichtigung einer Untergrundkorrektur bei der Berechnung
c) Bezug der korrigierten Intensitäten auf den Untergrund
d) Berechnung zweier Linienintensitäten, Untergrundkorrektur, Verhältnisbildung beider korrigierter Intensitäten.

2.3 Inversion der Abelschen Integralgleichung

Zur Messung des räumlichen Verlaufes verschiedener interessierender Bogenparameter ist es notwendig, die Intensitätsänderungen von Spektrallinien in einem Bogenschnitt senkrecht zur Bogenachse zu bestimmen. Da sämtliche spektroskopische Lichtquellen räumlicher Natur sind, sind die so gemessenen Intensitäten nicht repräsentativ für die radiale Verteilung des Emissionskoeffizienten, der als Intensitätsausstrahlung pro Volumeneinheit definiert ist. Tatsächlich mißt man bei der Bestimmung des radialen Intensitätsverlaufs primär eine Intensität, die sich als Integral über die Emissionskoeffizienten eines ganzen Bereiches des Lichtbogens ergibt (Abb. 7).

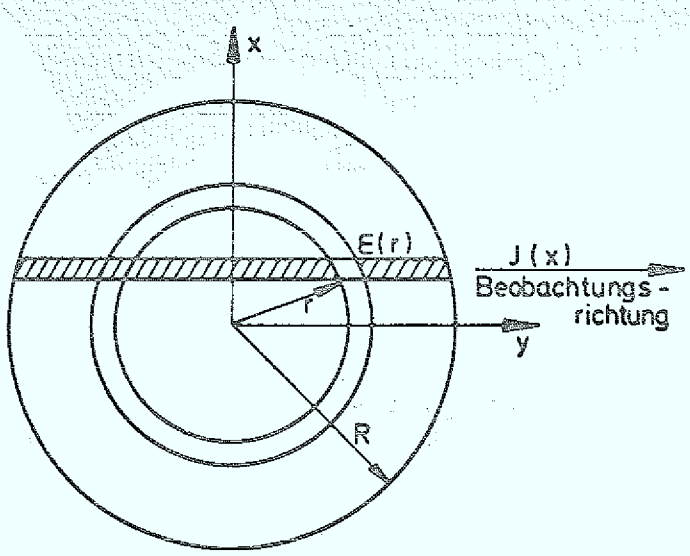


Abb. 7: Der Zusammenhang zwischen der Intensität in bestimmtem Abstand von der Bogenachse und dem Emissionskoeffizienten (nach [41])

Unter der Voraussetzung, daß die beobachtete Lichtquelle, in diesem Fall der Gleichstrombogen, optisch dünn, d.h. ohne Selbstabsorption und rotationssymmetrisch ist, kann aber aus der gemessenen Intensitätsverteilung die tatsächliche radiale Verteilung der Emissionskoeffizienten berechnet werden.
Zwischen der gemessenen Intensität I(x) und dem wirklichen Emissionskoeffizienten i(r) besteht folgender Zusammenhang:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} i(r) \, . \, dr \qquad (13)$$

oder

$$I(x) = 2 \, . \int_{x}^{\infty} \frac{i(r).r}{\sqrt{r^2 - x^2}} \, . \, dr \qquad (14)$$

Zur analytischen Lösung dieser Gleichung, d.h. also zur Bestimmung von i(r) aus dem gemessenen I(x), muß diese Gleichung noch folgendermaßen umgeformt werden:

$$\int_{y}^{\infty} \frac{x.I(x)}{\sqrt{x^2-y^2}} \, . \, dx = 2 \int_{y}^{\infty} \int_{x}^{\infty} \frac{x \, . \, r \, . \, i(r)}{\sqrt{x^2-y^2} \, . \sqrt{r^2-x^2}} \, . \, dr \, . \, dx$$

$$= \int_{y}^{\infty} r \, . \, i(r) \underbrace{\left[\int_{y}^{r} \frac{2 \, x}{\sqrt{x^2-y^2} \, . \, \sqrt{r^2-x^2}} \, . \, dx \right]}_{\Pi} \, . \, dr$$

$$= \Pi \, . \int_{y}^{\infty} r \, . \, i(r) \, . \, dr \qquad (15)$$

Weiter ist:

$$\int_{y}^{\infty} \frac{x.I(x)}{\sqrt{x^2-y^2}} \, . \, dx = \sqrt{x^2-y^2} \, . \, I(x) \Big|_{y}^{\infty} - \int_{y}^{\infty} I'(x) \sqrt{x^2-y^2} \, . \, dx \qquad (16)$$

Zusätzlich soll nun die an sich selbstverständliche Annahme gemacht werden, daß I(x) im unendlichen Abstand

von der Bogenachse, also für $x \to \infty$ gegen 0 geht. Für $I(\infty) = 0$ folgt aber unmittelbar auch $i(r=\infty) = 0$.
Daraus folgt:

$$-\int_y^\infty I'(x) \cdot \sqrt{x^2-y^2} \cdot dx = \Pi \int_y^\infty r \cdot i(r) \cdot dr \qquad (17)$$

Es ergibt sich weiter:

$$-\int_y^\infty I'(x) \cdot \sqrt{x^2-y^2} \cdot dx = -\Pi \cdot y \cdot i(y) \quad \text{und}$$

$$\Pi \cdot y \cdot i(y) = \frac{d}{dy} \cdot \int_y^\infty I'(x) \cdot \sqrt{x^2-y^2} \cdot dx = -y \int_y^\infty \frac{I'(x)}{\sqrt{x^2-y^2}} \cdot dx$$

$$i(y) = -\frac{1}{\Pi} \cdot \int_y^\infty \frac{I'(x)}{\sqrt{x^2-y^2}} \cdot dx \qquad (18)$$

Zu Gl. 18 muß bemerkt werden, daß der Integrand des Integrals für $x = y$ eine Polstelle hat.
Wegen der Unendlichkeitsstelle ist in diesem Punkt keine Integration möglich.
Zur Lösung von Gl. 18 sind in der Literatur mehrere numerische Verfahren beschrieben[42-53]. Alle Verfahren haben Nachteile, die im wesentlichen dadurch bedingt sind, daß die Autoren einen möglichst kleinen Rechenaufwand und eine tabellarische Lösung der Gl. 18 anstreben. Andere Lösungswege benötigen eine bestimmte Anzahl von Meßpunkten. Hat man experimentell nicht die notwendige Zahl von Meßwerten ermittelt, muß man die daraus entwickelte Kurve der Intensitätsverteilung so unterteilen, daß nachträglich eine ausreichende Anzahl von Meßwerten vorgegeben wird. Schließlich kann auch die Bedingung, daß der letzte Meßpunkt den Wert 0 haben soll, die Benutzung eines Verfahrens erheblich erschweren. Ein solches Verfahren wäre bei einer nicht frei brennenden Lichtquelle anwendbar, nicht aber bei einem normalerweise frei brennenden Lichtbogen. Darum mußte ein Verfahren gesucht werden, das gestattet, die beschriebenen Nachteile zu umgehen.[x]

---

x) An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. J. Wick vom ZAM-KFA Jülich für seine Unterstützung bei der Ausarbeitung dieses Verfahrens und der Aufstellung des Rechenprogramms danken.

Anhand ausführlicher Tests konnte festgestellt werden, daß die normalerweise auftretenden Intensitätsverteilungen sehr gut durch eine Gaußkurve angenähert werden können. Diese Kurve hat den Vorteil, daß die Intensität am Ende der Kurve nicht Null zu sein braucht.
Durch den großen Intensitätsunterschied zwischen Maximal- und Minimal-Wert, der etwa zwei Zehnerpotenzen betragen kann, ist die Meßgenauigkeit besonders der kleinsten Werte im Vergleich zu denen in der Bogenmitte sehr gering.
Die mit Hilfe einer Gauß-Funktion angenäherte Intensitätsverteilungskurve hat dann folgende Form (Gl. 19 und Abb. 8):

$$I(x) = C \cdot e^{-a(x-b)^2} \qquad (19)$$

Hier bedeuten C das Intensitätsmaximum und b den radialen Abstand des Meßortes von der Bogenachse, bei dem das Intensitätsmaximum gemessen wird.

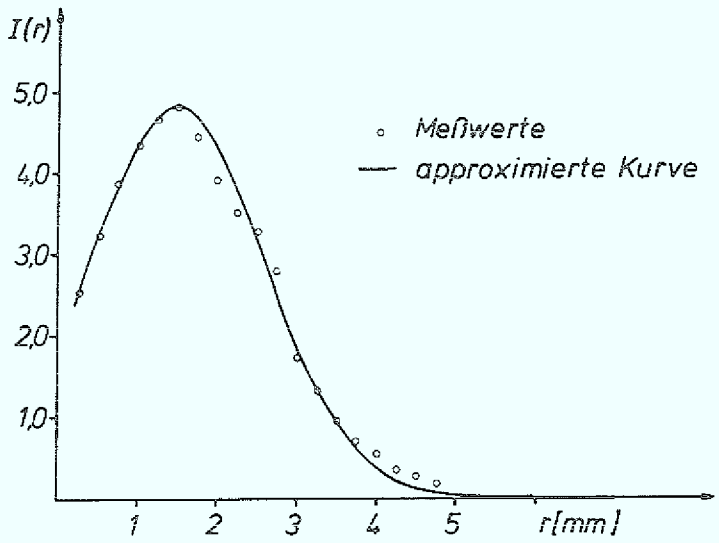


Abb. 8: Beispiel einer angenäherten Intensitätsverteilungskurve als Funktion des Abstandes von der Bogenachse

Ein großer Vorteil eines solchen Ausgleichs der Meßwerte mit Hilfe einer Gaußkurve ist die Möglichkeit, nur noch die Meßdaten zu verwenden, die am wichtigsten sind und die mit der höchsten Meßgenauigkeit bestimmt wurden. Im besonderen werden bei diesem Verfahren, das unter dem Namen "Abelsche Inversion" bekannt ist, die Werte geringer Intensität aus den Randzonendes Bogens vernachlässigt.
Zur rechnerischen Durchführung der Abelschen Inversion wird im Rahmen dieser Arbeit von folgender Formel ausgegangen:

$$i(\mu \cdot \Delta y) = -\frac{1}{\pi} \int_{\mu \cdot \Delta y}^{\beta \cdot \Delta y} \frac{I'(x)}{\sqrt{x^2 - (\mu \cdot \Delta y)^2}} \cdot dx \qquad (2o)$$

Δy = Schrittweite,

$\mu \cdot \Delta y$ = Abstand von der Bogenmitte

$\beta \cdot \Delta y = R$ = maximaler Radius, der bei der Inversion noch berücksichtigt werden soll,

$i(\mu \cdot \Delta y)$ = Emissionskoeffizient im Abstand $\mu \cdot \Delta y$ von der Bogenmitte.

Die in Gl. 2o benutzten $I'(x)$-Werte werden durch Interpolation aus der oben beschriebenen Ausgleichskurve durch die gemessenen $I(x)$-Werte gewonnen. Aus dieser Näherungskurve wird auch der maximale Radius R ermittelt, bis zu dem die Inversion durchgeführt werden soll, d.h. von dem ab die Intensitätswerte vernachlässigt werden sollen.

Gl. 2o wird folgendermaßen umgeformt:

$$i(\mu \cdot \Delta y) = -\frac{1}{\pi} \cdot \sum_{\nu=\mu}^{\beta-1} \int_{\nu \cdot \Delta y}^{(\nu+1) \cdot \Delta y} \frac{I'(x)}{\sqrt{x^2 - (\mu \cdot \Delta y)^2}} \cdot dx \qquad (21)$$

Im Intervall $\nu \cdot \Delta y$ bis $(\nu + 1) \cdot \Delta y$ wird der Wert für $I'(x)$ als konstant angenommen:

$$I'(\nu \cdot \Delta y, (\nu + 1) \cdot \Delta y) = I'((\nu + \tfrac{1}{2}) \cdot \Delta y) \qquad (22)$$

Diese Annahme ist zulässig, wenn die Schrittweite Δy genügend klein gewählt wird. Aus (21) und (22) folgt:

$$i(\mu\cdot\Delta y) = -\frac{1}{\pi}\sum_{\nu=\mu}^{\beta-1} I'((\nu+\tfrac{1}{2})\cdot\Delta y)\ .\ \int_{\nu\cdot\Delta y}^{(\nu+1)\cdot\Delta y} (x^2-(\mu\cdot\Delta y)^2)^{-\frac{1}{2}}.dx \qquad (23)$$

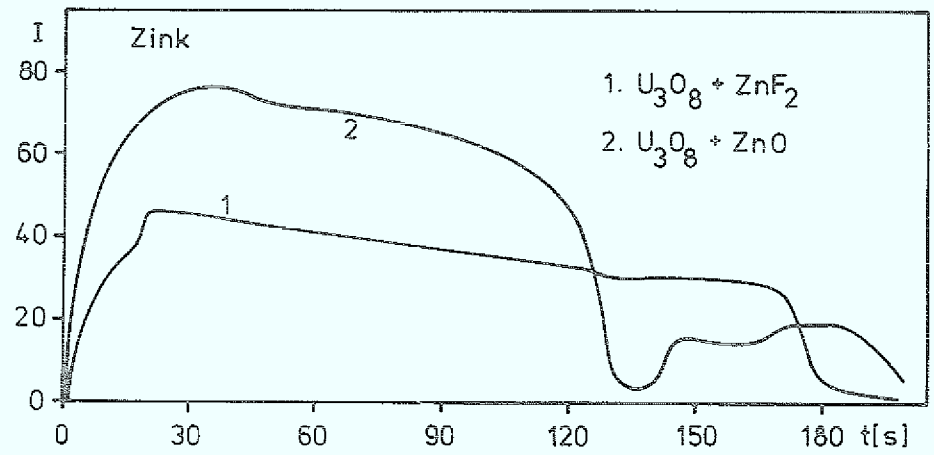
$$i(\mu\cdot\Delta y) = -\frac{1}{\pi}\sum I'((\nu+\tfrac{1}{2}).\Delta y)\ .\ \ln\frac{(\nu+1)+\sqrt{(\nu+1)^2-\mu^2}}{\nu+\sqrt{\nu^2-\mu^2}} \qquad (24)$$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der gesamte Rechenvorgang der Approximation und der Inversion für den IBM-36o/165-Rechner programmiert.

2.4 Thermochemische Reaktionen in der Anode

Während des Bogenbrandes treten in der Anode chemische Reaktionen auf, deren Ablauf und Richtung von der Probenzusammensetzung und der Anodentemperatur abhängen.
Diese Reaktionen können die Verdampfungsvorgänge stark beeinflussen, weil durch die dadurch auftretenden Änderungen der Probenzusammensetzung die physikalischen Daten, wie Siedepunkt, Sublimationspunkt, Zersetzungspunkt usw. geändert werden. Wie groß der Einfluß der chemischen Reaktionen auf die Verdampfung ist, kommt zum Beispiel bei der Verdampfung von Uran aus zwei verschiedenen Mischungen zum Ausdruck. Das Analysenmaterial U_3O_8 wurde einmal mit ZnO und einmal mit ZnF_2 [7] gemischt (Abb. 9).
Durch das Zumischen von ZnO anstelle von ZnF_2 wird bewirkt, daß Uran und Zink zeitlich fast vollkommen getrennt voneinander verdampfen. Eine solche zeitliche Trennung der Verdampfung verschiedener Elemente der gleichen Probe

kann auch durch Reaktionen eintreten, bei denen ein Teil der Elemente in schwerflüchtige Verbindungen überführt wird. Das ist z.B. beim Abbrand von TiO_2- Graphitmischungen der Fall, bei denen Spurenelemente in Titanate oder Carbide umgewandelt werden können, die häufig schwer verdampfbar sind [3,6,54].



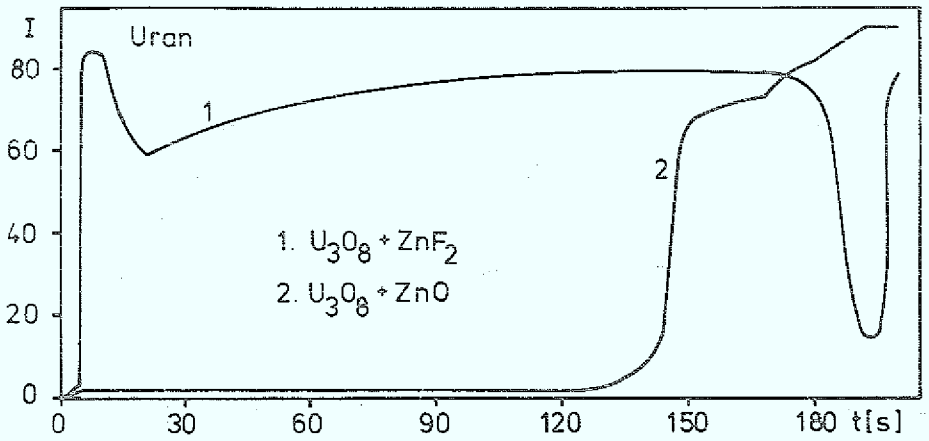


Abb. 9: Zeitlicher Verlauf der Intensität einer Uran- und einer Zinklinie in zwei verschiedenen Urantrioxidmischungen (aus [7])

Sämtliche Reaktionen, die in der Anode auftreten können, lassen sich nach Schroll[55] folgendermaßen einteilen:

a) Die Verbindungen in der Anode verdampfen, ohne zu reagieren oder sich zu zersetzen, weil die Temperatur nicht ausreicht, um eine Reaktion in Gang zu bringen, bevor die Substanz verdampft ist.

b) Die Verbindung dissoziiert in ihre Bestandteile

$$Me_nX_m \rightleftharpoons nMe + mX.$$

c) Die Verbindung reagiert mit dem Kohlenstoff des Elektrodenmaterials oder der Mischung.
Die Verbindung kann dabei zum Metall reduziert werden oder mit überschüssigem Kohlenstoff zum Carbid weiterreagieren:

$$Me_nO_m + mC \rightleftharpoons nMe + mCO,$$
$$Me_nO_m + mCO \rightleftharpoons nMe + mCO_2,$$
$$Me_nO_m + (m+o)C \rightleftharpoons Me_nC_o + mCO.$$

d) Die Verbindung kann mit einer anderen Verbindung der Mischung reagieren:

$$Me_nX_m + Ne_nY_m \rightleftharpoons Me_nY_m + Ne_nX_m.$$

Die beiden letzten Reaktionstypen sind dabei die wichtigsten, da durch sie die Vorgänge innerhalb der Anode bis hin zur Verdampfung beeinflußt werden können.

2.4.1 Thermodynamik und Kinetik der chemischen Vorgänge in der Anode

Welche Reaktion in der Anode bevorzugt abläuft, hängt von mehreren Faktoren ab, und zwar von der Temperatur, den chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile und den thermodynamischen und kinetischen Größen der möglichen Reaktionen.
Von den beiden letzten Größen hängt es ab, ob eine Reaktion unter den gegebenen Bedingungen ablaufen kann bzw. wie schnell sie gegebenenfalls abläuft.

Wegen der hohen Temperaturen in der Anode während des Abbrandes ($\approx$ 1100 bis 2300K)[3] stellen sich die verschiedenen Reaktionsgleichgewichte sehr schnell ein, so daß man die Kinetik dieser Reaktionen vernachlässigen kann. Dagegen ist die grundsätzliche Möglichkeit oder Unmöglichkeit einer Reaktion bei einer bestimmten Temperatur von der freien Enthalpie dieser Reaktion bestimmt. Diese freie Enthalpie hängt ihrerseits von der Temperatur ab. Sie kann nach Gl. 25 berechnet werden:

$$\Delta G_T = H_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p . dT - T . \Delta S_{298} - T . \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} . dT \qquad (25)$$

Wenn mehrere Reaktionswege möglich sind, entscheidet bei Vernachlässigung der Kinetik die Größe der freien Reaktionsenthalpie darüber, welchen Weg die Reaktion einschlägt.

Für die bei den später beschriebenen Versuchen herrschenden Temperaturen in der Anode von $\geqslant$ 2000 K können die für die Berechnung von ΔG benötigten Größen, wie z.B. die spezifische Wärme bei konstantem Druck, c_p, nicht direkt gemessen werden. Vielmehr müssen sie durch Extrapolation von tieferen nach höheren Temperaturen ermittelt werden; hinzu kommt, daß meistens auch die Temperatur nicht genau bekannt ist. Dadurch sind die berechneten ΔG-Werte nur als Näherungswerte zu betrachten. Trotz dieser Einschränkung können mit den so ermittelten ΔG-Werten die tatsächlichen chemischen Prozesse in der Anode recht gut abgeschätzt werden[3-6].

2.4.2 Reaktionen mit Kohlenstoff

Im Rahmen dieser Arbeit sind vor allem die Reaktionen wichtig, die zwischen den Spurenelementen und dem Matrixmaterial, in diesem Fall Kohlenstoff bzw. Titandioxid, und eventuellen Zusätzen auftreten. Besteht die Matrix nur aus Kohlenstoff und den Spurenelementen, so ist die wichtigste Reaktion neben der Reduktion oxidischer Verbindungen zum Metall die Bildung von Carbiden. Das Verhalten der einzelnen Elemente ist dabei sehr unterschiedlich, vor allem hinsichtlich der Stabilität der gebildeten Carbide. Nach der Stellung im Periodensystem lassen sich die Carbide der einzelnen Elemente in verschiedene Gruppen einteilen, die sich in Struktur und Stabilität unterscheiden (Abb. 1o, 11).

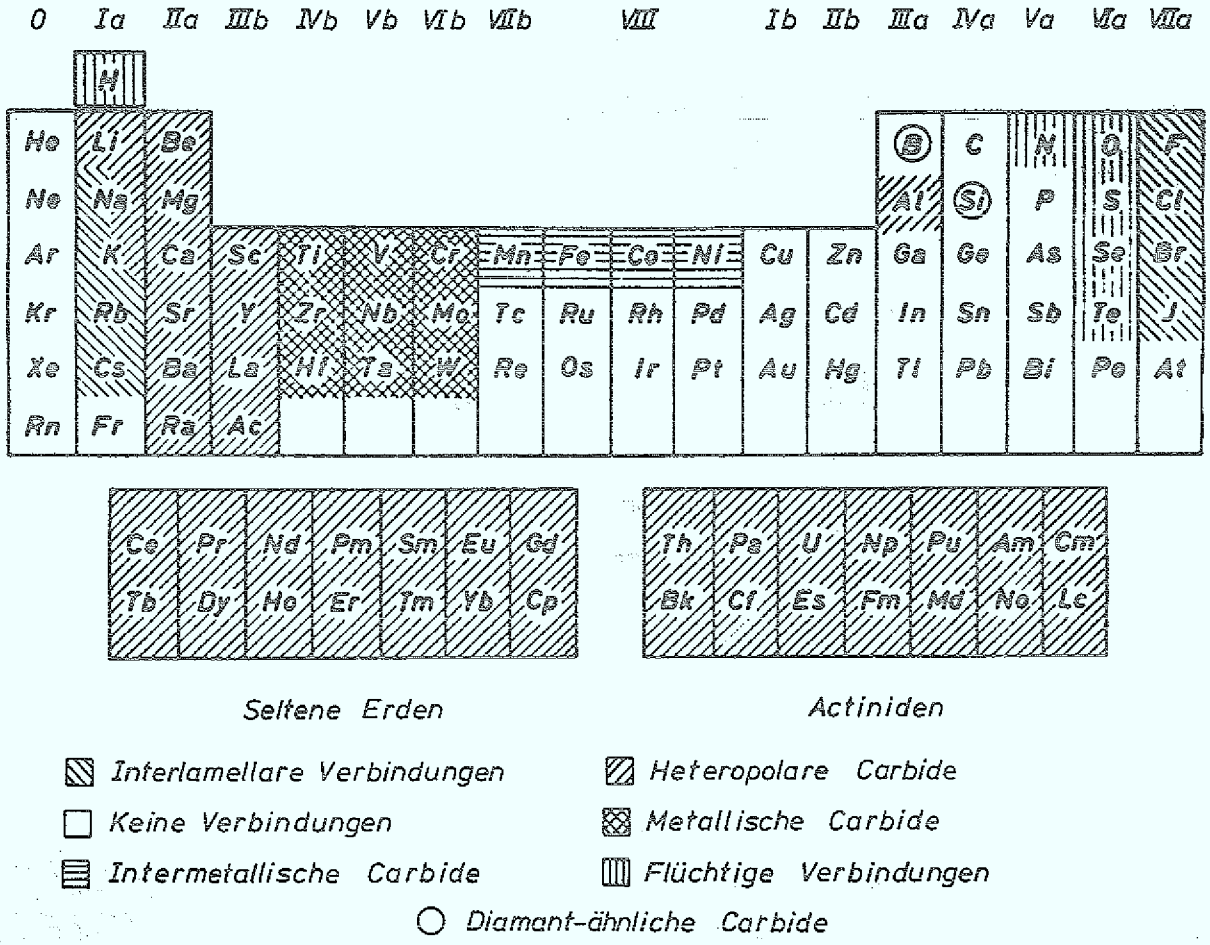


Abb. 10: Einteilung der Carbide (aus [3])

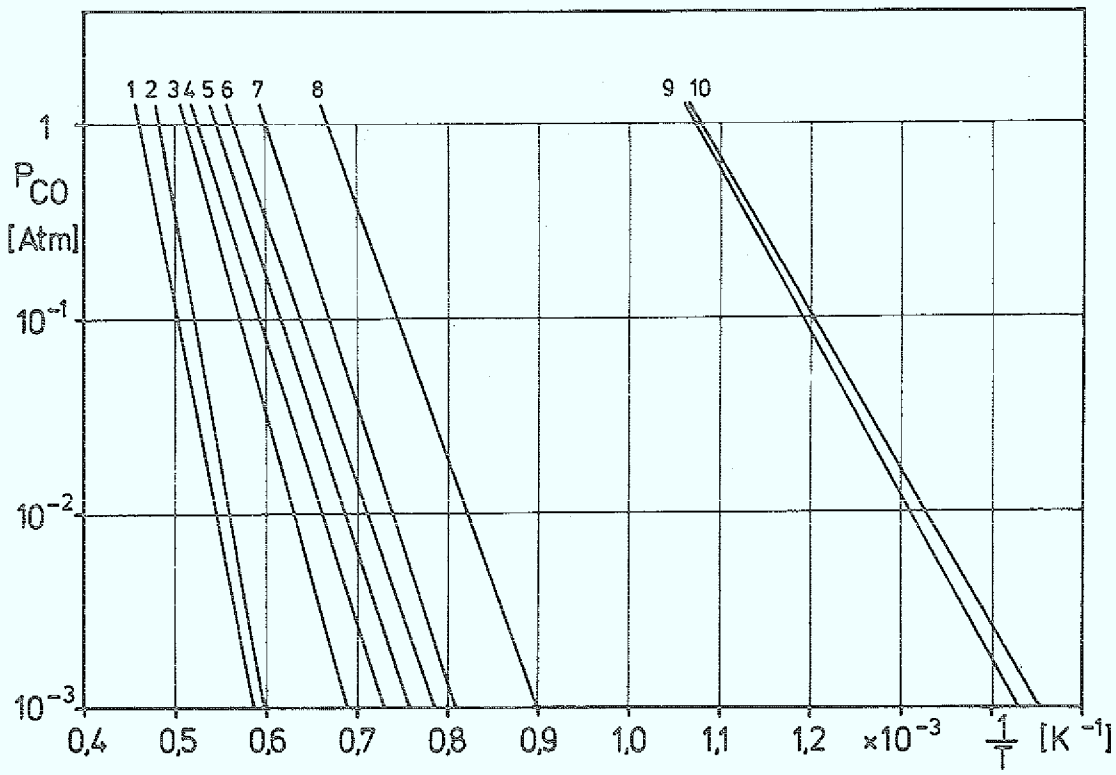


Abb. 11: Der CO-Gleichgewichtspartialdruck in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Reaktionen (aus [3])

1.) $2Al_2O_3 + 9C \rightleftharpoons Al_4C_3 + 6CO$

2.) $CaO + 3C \rightleftharpoons CaC_2 + CO$

3.) $SiO_2 + C \rightleftharpoons SiO + CO$

4.) $B_2O_3 + 3C \rightleftharpoons 2B + 3CO$

5.) $2B_2O_3 + 7C \rightleftharpoons B_4C + 6CO$

6.) $SiO_2 + 3C \rightleftharpoons SiC + 2CO$

7.) $3MnO + 4C \rightleftharpoons Mn_3C + 3CO$

8.) $TiO_2 + 3C \rightleftharpoons TiC + 2CO$

9.) $3Fe_2O_3 + 11C \rightleftharpoons 2Fe_3C + 9CO$

1o.) $Fe_2O_3 + 3C \rightleftharpoons 2Fe + 3CO$

Als Beispiel für die sehr unterschiedlichen diesbezüglichen Eigenschaften der Carbide sind in Abb. 11 beispielsweise die Gleichgewichtspartialdrücke des bei der Reaktion zu Carbid auftretenden Kohlenmonoxids als Funktion der Temperatur für einige Elemente dargestellt. Demnach können, wie etwa die Reaktionen 7, 9 und 1o in Abb. 11 zeigen, selbst die Carbidbildungen bei Elementen der gleichen Gruppe, hier Mn und Fe aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni der Abb. 1o, ganz unterschiedlich ablaufen. Der CO-Druck solcher Reaktionen ist dabei ein Maß dafür, in welcher Lage sich das Reaktionsgleichgewicht bei einer bestimmten Reaktion befindet[3,56].

Die Oxide und Carbide der hier betrachteten Spurenelemente unterscheiden sich in ihrem Verdampfungsverhalten und ihrer Flüchtigkeit. Weil die Verdampfung einer Substanz einen großen Einfluß auf die Konzentration des betreffenden Elementes im Plasma und demzufolge auch auf die Spektrallinienintensität hat, ist es entscheidend, in welcher Verbindungsform das betreffende Element in der Probenmischung während des Abbrandes vorliegt. Daß der Einfluß der chemischen Verbindung auf die Linienintensität groß ist, wurde in mehreren Arbeiten[54,57] bereits früher festgestellt. Abb. 12a,b zeigen einige Beispiele für den teilweise ganz erheblichen Einfluß, den die Art der chemischen Bindung auf die Linienintensität ausübt.

2.4.3 Reaktionen mit TiO_2

Besteht die Anode der zur Anregung benutzten Lichtbogenanordnung aus TiO_2, besteht für eine Reihe von Spurenelementen die Möglichkeit, mit dem TiO_2 zu Titanaten zu reagieren. Diese Doppeloxide sind thermisch äußerst stabil, weisen meistens einen hohen Schmelzpunkt (bis 2ooo K) auf und haben demzufolge nur einen niedrigen Dampfdruck.

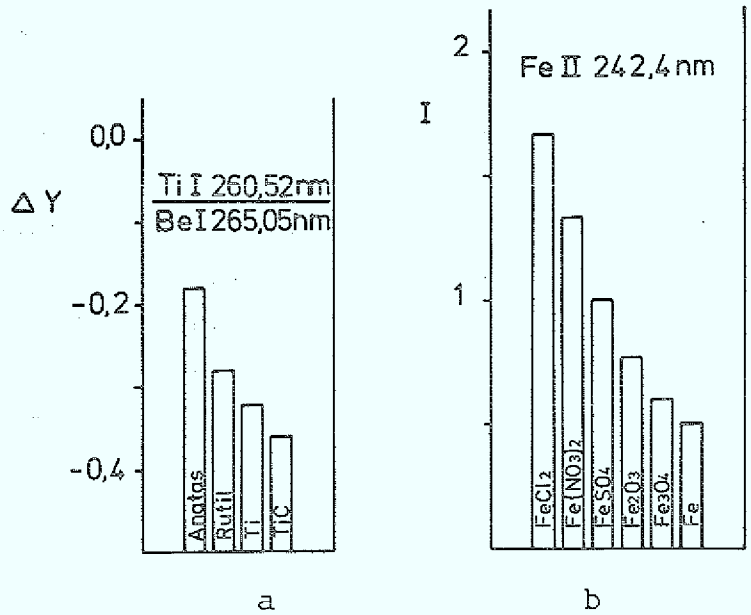


Abb. 12: Linienintensitäten in Abhängigkeit von der vorliegenden chemischen Verbindung (a: aus [54]; b: aus [57])

a) Elektrodenabstand: 5 mm
Stromstärke: 6 A
Gleichstrombogen in Luft

b) Elektrodenabstand: 3 mm
Stromstärke: 10 A
Gleichstrombogen in Ar/O_2 (4:1)

Als Folge davon können während des Abbrandes einige Elemente, z.B. Zink, so stark zurückgehalten werden, daß ihr spektralanalytischer Nachweis nicht mehr möglich ist.

Diese Reaktionen zu Titanaten werden weitestgehend dadurch unterdrückt, daß anstelle einer reinen TiO_2-Matrix eine Mischung aus TiO_2 und Kohlenstoff als Anode eingesetzt wird. Dadurch wird zunächst das TiO_2 zu TiC reduziert. Auf diese Weise wird nicht nur das Abbrandverhalten durch eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit verbessert, sondern eben wegen der genannten Unterdrückung der Titanat-Reaktion die Nachweisbarkeit der Spurenelemente erhöht[6].

2.4.4 Reaktionen mit Zusatzsubstanzen

Die in der Spektralanalyse angewandten Zusatzsubstanzen kann man ihrem chemischen Verhalten nach in zwei Gruppen unterteilen:

- Eine Gruppe beteiligt sich beim Abbrand nicht an den chemischen Vorgängen in der Anode und ändert eventuell nur die Plasmaparameter oder das Verdampfungsverhalten auf physikalischem Wege.
- Eine andere Gruppe nimmt während des Abbrandes an den chemischen Reaktionen teil.

Wichtig sind vor allem Substanzen, die entweder die Spurenelemente oder das Matrixelement in leicht verdampfbare Verbindungen überführen. Dazu zählen die meisten Halogenverbindungen, schwefelhaltige Verbindungen und Nitrate. Die Wirkung dieser Substanzen läßt sich oft nur schwierig deuten, denn neben einem Einfluß auf die Verdampfung üben sie auch noch einen mehr oder weniger großen Einfluß auf die Plasmavorgänge aus; letzteres betrifft vor allem das Kation der Zusatzsubstanz, das sehr oft zur Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle gehört. Von mehreren Arbeitsgruppen wurde die Wirkung verschiedener Zusätze auf die Verdampfung und die Linienintensität untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß nicht alle Zusatzsubstanzen, die die Spurenelemente in die notwendigen leichtflüchtigen Verbindungen überführen können, auch eine Intensitätserhöhung der Spektrallinien bewirken. Das gelingt im allgemeinen nur mit solchen Spurenelementen, die sowohl ein niedriges Ionisationspotential aufweisen als auch selbst in der Probe als schwerflüchtige Verbindungen, wie Silicate oder Carbide, vorliegen[5,9,13,16,58].

2.5 Einfluß eines Magnetfeldes auf einen Gleichstrombogen

Unter dem Einfluß eines äußeren magnetischen Feldes ändert der elektrische Lichtbogen seine Länge und seine Form. Aufgrund der Lorentzkraft beginnt der Bogen im homogenen Magnetfeld zu rotieren, verdreht sich zu einer Helix und wird dementsprechend länger (Abb. 13).

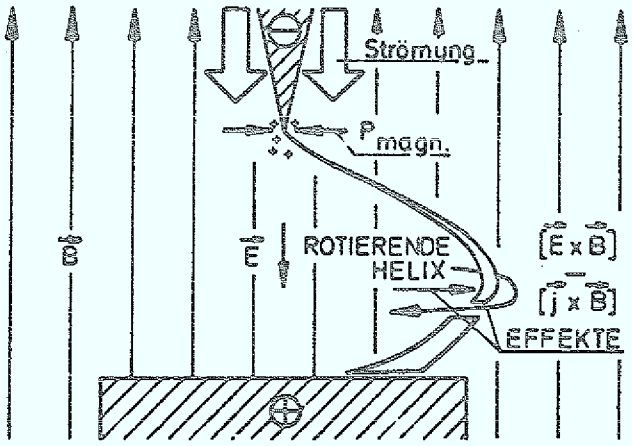


Abb. 13: Der Lichtbogen im longitudinalen, homogenen Magnetfeld (aus [59])

Als unmittelbare Folge davon ändern sich auch der elektrische Widerstand und, bei konstanter Stromstärke, der Spannungsabfall zwischen den Elektroden. Die Rotationsgeschwindigkeitdes Lichtbogens ist abhängig von der magnetischen Feldstärke[59-62]. Durch die gesamten Veränderungen des Bogens werden auch die Anregungsparameter des Bogenplasmas und die Transportvorgänge beeinflußt, was je nach Element die Spektrallinienintensität erhöhen oder vermindern kann. Dieser Effekt wurde bereits von mehreren Autoren hinsichtlich seiner Verwendbarkeit für eine Erhöhung des Nachweisvermögens der Spektralanalyse[59-68] eingehend untersucht. Eine in vielen Fällen positive Auswirkung der Anwendung eines äußeren Magnetfeldes ist z.B. die Schwächung der üblicherweise in Lichtbögen auftretenden CN-, OH- und NO-Banden, wie das Beispiel in Abb. 14 zeigt.

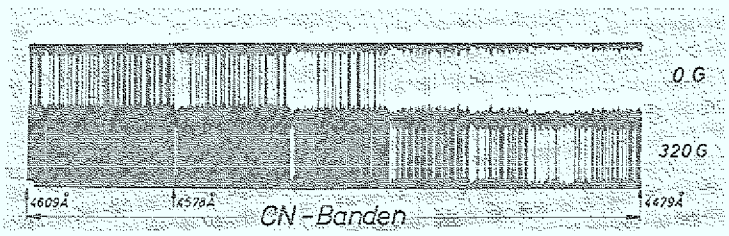


Abb. 14: Der Einfluß des Magnetfeldes auf das Bogenspektrum der CN-Banden als Funktion der magnetischen Induktion (I=1oA) (aus [62])

Neben einer Verstärkung oder Abschwächung der Linienintensität bewirkt das Magnetfeld auch eine große Änderung in der räumlichen Intensitätsverteilung. Für einige Elemente, z.B. Ca, verschiebt sich das Anregungsmaximum mit steigender magnetischer Induktion sowohl für Atomlinien als auch für Ionenlinien in Richtung auf die Kathode[59] (Abb.15).

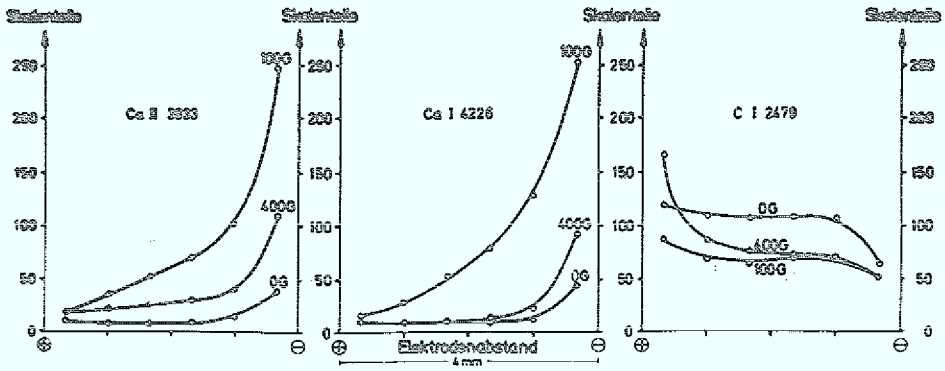


Abb. 15: Der Einfluß des Magnetfeldes auf das Entladungsgebiet einer Ca-Ionen- und Ca-Atom u. C-Atomlinie (aus [59])

Ob die Linienintensität eines Elementes durch den Einfluß eines Magnetfeldes verstärkt oder abgeschwächt wird, ist von mehreren Faktoren abhängig. Trotz eingehender Untersuchungen konnte die Wirkung des Verstärkungsmechanismus noch nicht vollständig geklärt werden. Ein Grund dafür ist sicher die Vielfalt und die gegenseitige Beeinflussung der Parameter, die über das Plasmaverhalten entscheiden. Allgemein kann aber angenommen werden, daß die mögliche Verstärkung unter anderem von der Strom-

stärke, Brennspannung, Elektrodenform, Feldstärke, Temperaturverteilung, dem Strömungsverhalten und der Rotationsgeschwindigkeit des Lichtbogens abhängig ist. Als elementeigene Parameter sind das Ionisationspotential und die Atommasse sehr wichtig, weil davon unter anderem die Transportgeschwindigkeit und die Verweilzeit der Atome und Ionen im Plasma direkt abhängig sind[69] (Abb. 16).

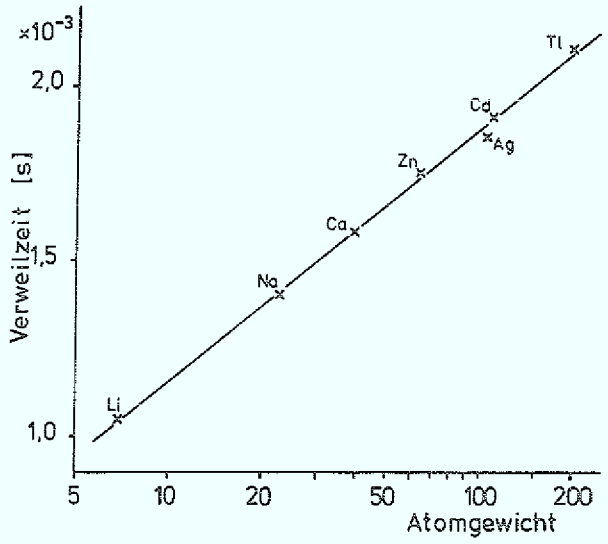


Abb. 16: Der Zusammenhang zwischen der Verweilzeit einiger Atome im Gleichstrombogenplasma und deren Atomgewicht (aus [69])
(I=1oA; Elektrodenabstand: 5 mm)

Der Zusammenhang zwischen den genannten Parametern und der Feldstärke wurde für ein homogenes Magnetfeld eingehend von Leushacke[59,61,62] untersucht, der auch versuchte, sämtliche Elemente so nach Masse und Ionisationspotential zu ordnen, daß eine Voraussage über Verstärkung oder Abschwächung der Linienintensität wenigstens teilweise möglich sein sollte (Abb. 17). Dabei ist verständlicherweise diese Voraussage nur qualitativ und im Grenzbereich zwischen Verstärkung und Abschwächung noch recht ungenau.

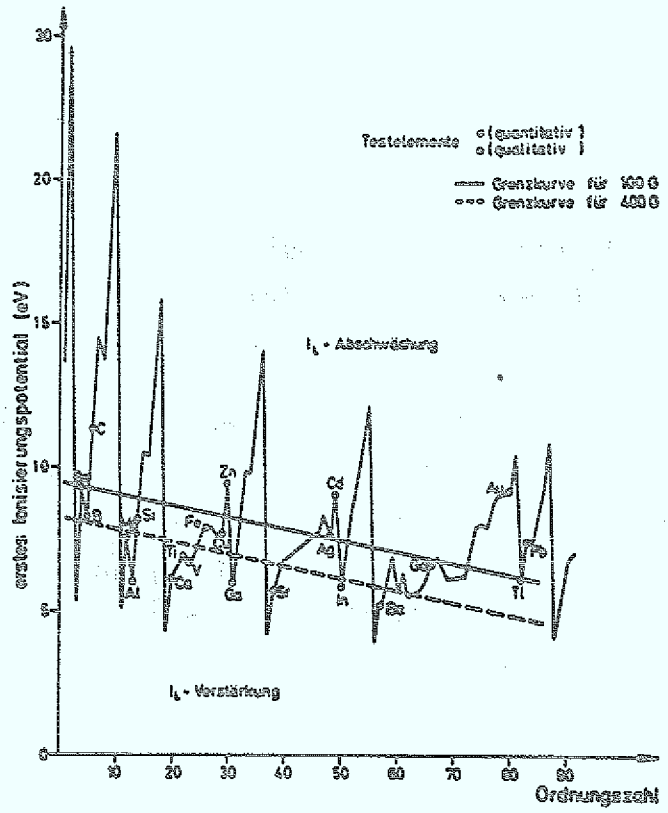


Abb. 17: Grenzgerade zwischen der Linienverstärkung und -abschwächung bei 100 und 400 G magnetischer Induktion für alle Elemente (nach [59])

2.6 Transportvorgänge im Plasma

Die Transportvorgänge im Bogenplasma haben einen großen Einfluß auf die Spektrallinienintensität. Wie sich aus einer Untersuchung von de Galan[70] ergibt, stehen sie einerseits in direktem Zusammenhang mit der Probenverdampfung, die ihrerseits von den Vorgängen in der Anode abhängig ist. Andererseits beeinflussen sie die Teilchenverweilzeit und die Teilchendichteverteilung im Plasma und dadurch indirekt die Intensität und die Intensitätsverteilung einer Spektrallinie. Im Idealfall, wenn der Bogen gleichmäßig brennt, die Verdampfung zeitlich konstant ist, keine Seitwärtsverluste durch Diffusion auftreten und der Bogen einen kreisförmigen Querschnitt mit einem Radius gleich dem der Anode aufweist, gehorcht die

Verdampfungsrate folgender Beziehung[41]:

$$Q_j = \frac{n_j}{t_o} \qquad (26)$$

Dabei bezeichnen Q_j die Verdampfungsrate, n_j die Gesamtteilchendichte des Elementes j in der Anode und t_o die Zeit bis zum völligen Abbrand der Anode.

In diesem, in Wirklichkeit nicht zu realisierenden Idealfall verteilt sich die ins Plasma pro Zeiteinheit eintretende Teilchenmenge Q_j über das Teilvolumen $\pi . a^2 . v_j$ des ganzen Bogens. Hier bedeuten a den Bogenradius und v_j die axiale Teilchengeschwindigkeit der Komponente j. Die Elementkonzentration C_j im Plasma kann dann durch die folgende Gl. 27 beschrieben werden:

$$C_j = \frac{Q_j}{\pi . a^2 . v_j} \qquad (27)$$

Weil die Linienintensität direkt von C_j abhängt, haben also die Verdampfungsrate Q_j und die Transportgeschwindigkeit v_j einen unmittelbaren Einfluß auf die Linienintensitäten. Die Transportgeschwindigkeit kann schließlich noch als Summe zweier Teilgeschwindigkeiten dargestellt werden:

1. der Konvektionsgeschwindigkeit v_K, die unabhängig von der betrachteten Teilchensorte für alle Atome, Ionen und Moleküle im Plasma näherungsweise gleich ist, und
2. der Ionengeschwindigkeit v_{ion}, verursacht durch das elektrische Feld im Bogen.

Für die Ionengeschwindigkeit gilt bekanntlich die Beziehung

$$v_{ion} = \mu_{ion} . E \qquad (28)$$

mit μ_{ion} = Ionenbeweglichkeit und E = Betrag der elektrischen Feldstärke. Da die Elemente im Lichtbogen meistens

nicht vollständig ionisiert sind, erhält man schließlich für die Transportgeschwindigkeit:

$$v_j = (1-\alpha) \cdot v_K + \alpha \cdot v_K + \alpha \cdot v_{ion} \qquad (29)$$

In dieser Gleichung beschreibt der erste Summand den Beitrag der Atome zur resultierenden Transportgeschwindigkeit, der zweite und dritte Summand den Beitrag der Ionen. Durch Zusammenfassen des ersten und zweiten Summanden in Gl. 29 erhält man die oben genannte Beziehung für v_j:

$$v_j = v_K + \alpha \cdot v_{ion}. \qquad (3o)$$

Die Transportgeschwindigkeit ist damit also über den Ionisationsgrad α vom Ionisationspotential des betreffenden Elementes j abhängig.

3. Apparative Ausrüstung und Probenmaterial

3.1 Spektrograph und periphere Geräte

Die spektrographischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines 2 m-Plangitterspektrographen in Ebert-Aufstellung der Fa. RSV durchgeführt (Abb. 18).

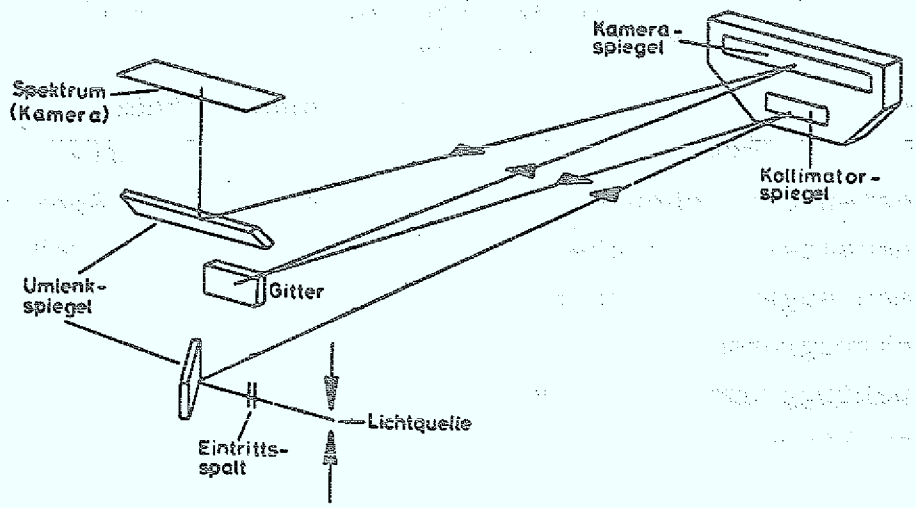


Abb. 18: Lichtführung im 2m-Plangitter-Spektrograph (Ebert-Aufstellung)

Die technischen Daten dieses Gerätes sind:

Spaltbreite: 3o µm

Spalthöhe: 1 - 16 mm

Gitter: 216o Linien/mm

Anregungsgerät: Universallichtquelle FES 27o/G.T.T. 55o (RSV)

Anregung: Gleichstrombogen, 1o A Stromstärke

Photomaterial: Kodak SA-1-Platten.

Zur Erzeugung des bei den Untersuchungen eingesetzten homogenen Magnetfeldes wurden zwei Luftspulen aus Kupferdraht von o,8 mm^2 Querschnitt mit je 1ooo Windungen benutzt (Abb. 19).

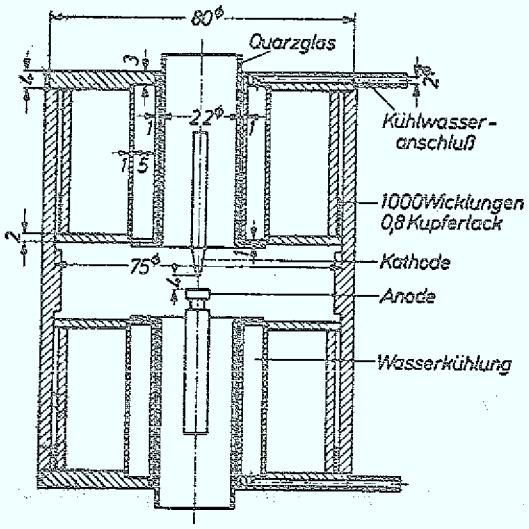


Abb. 19:
Magnetspulensystem

Für die Aufnahme der Gesamtlinienintensitäten und der Intensitätsverteilung in axialer und radialer Richtung im Zwischenelektrodenraum war für den Lichtweg außerhalb des Spektrographen jeweils eine andere Anordnung des optischen Systems notwendig. Abb. 2o zeigt die verwendeten optischen Anordnungen. Die Höhe des Spektrographenspaltes wurde ebenfalls den verschiedenen Meßproblemen angepaßt, und zwar betrug sie für

Querspektrogramme 16 mm,

Längsspektrogramme 12 mm,

Gesamtspektrogramme 2 mm.

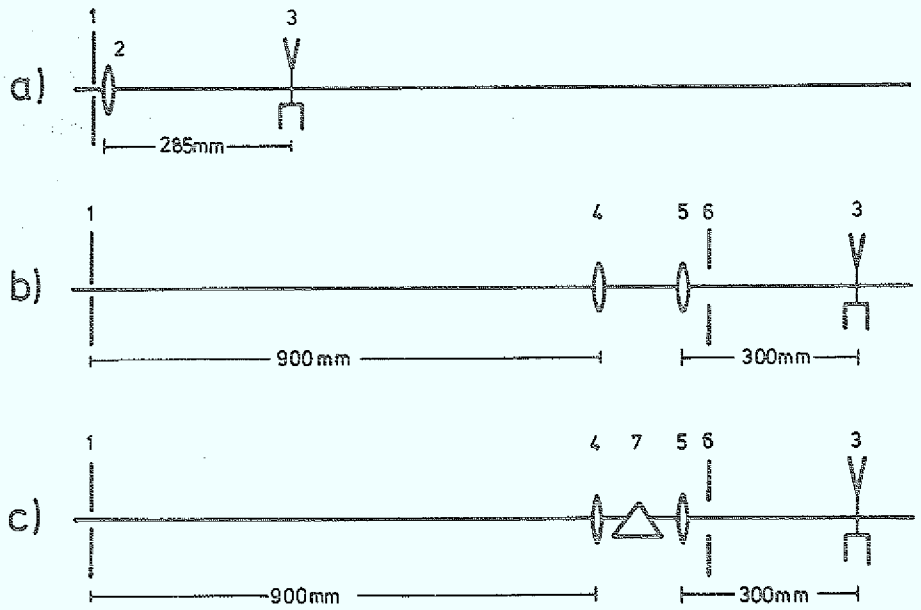


Abb. 2o: Verwendete optische Anordnungen
a) zur Aufnahme von Gesamtlinienintensitäten,
b) zur Aufnahme von Längsspektren,
c) zur Aufnahme von Querspektren.

1. Spektrographenspalt
2. Spaltlinse f = 25o mm
3. Lichtquelle
4. Linse, bikonvex, f = 9oo mm
5. Linse, bikonvex, f = 3oo mm
6. Diaphragma
7. Wendeprisma 90°

Zu den Querspektrogrammen soll noch bemerkt werden, daß sie aus drei in radialer Richtung zwischen Kathode und Anode liegenden Bogenbereichen aufgenommen wurden. Diese sind in Abb. 21 dargestellt.

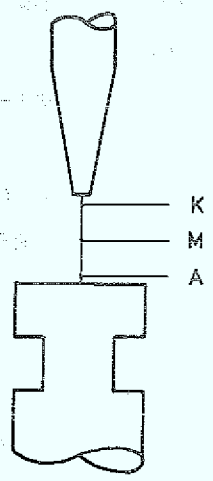


Abb. 21:
Untersuchte Aufnahmezonen bei Querspektrogrammen.

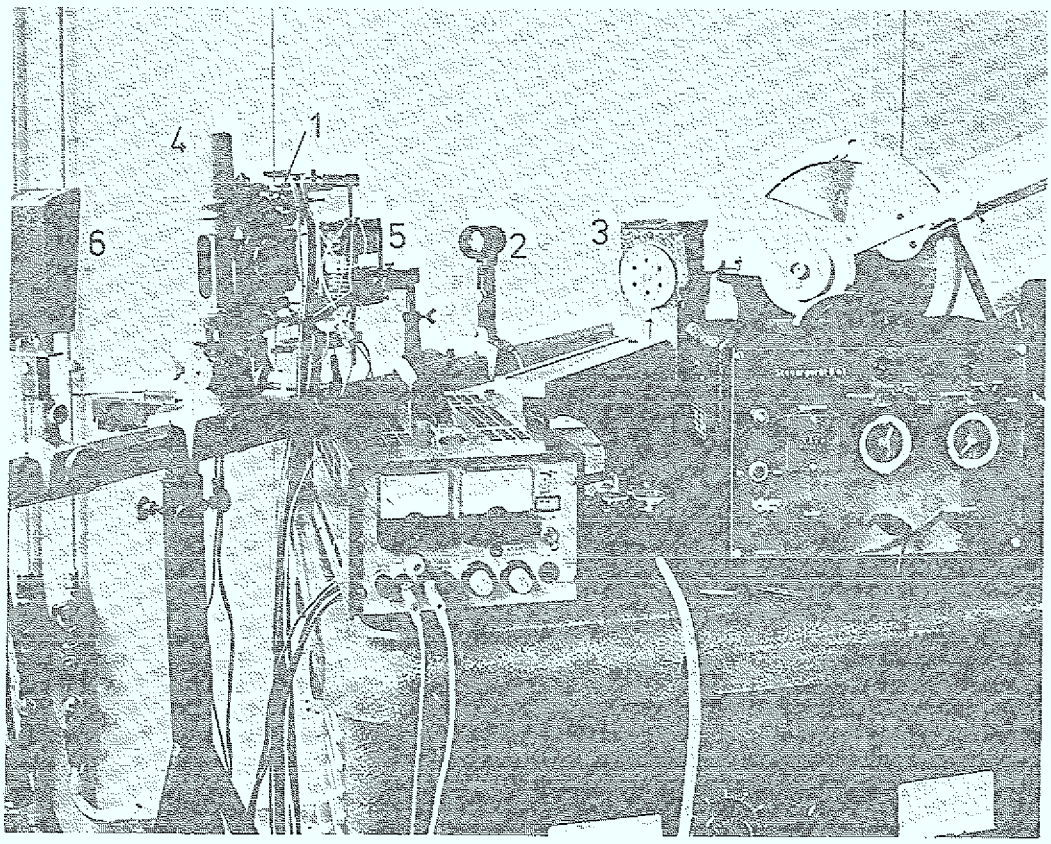
K = Kathodenbereich
M = Mittelbereich
A = Anodenbereich

Brennspannungsverläufe wurden mit dem Kompensationsschreiber 2 FAM der Fa. Hewlett and Packard (USA) registriert. Zur Messung der Schwärzungen und auch zur Aufzeichnung von Linienprofilen wurde das Schnellphotometer der Fa. Jenoptik, Jena, mit dem dazu gehörenden Schreiber benutzt. Je nach Art der durchzuführenden Messung wurden Meßspalthöhen von 1o bis 2o mm und Meßspaltbreiten von o,2 bis o,3 mm eingestellt.

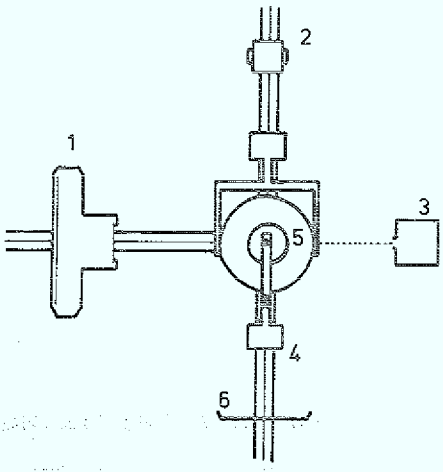
3.2 Apparatur zur Messung der Verdampfungsrate

Zur Bestimmung der Verdampfungsrate aus den Elektroden wurden diese während des Abbrandes mit Röntgenlicht durchleuchtet. Das dadurch gebildete Schattenbild der Elektroden wurde mit einer automatisch registrierenden Kamera (Fa. Robot) gefilmt. Die verwendete Versuchsanordnung ist in Abb. 22 dargestellt.

Für die Aufnahmen wurde die Kamera ohne Objektiv eingesetzt. Das sichtbare Licht wurde durch ein Filter aus schwarzem Papier zurückgehalten. Als Röntgenstrahlung wurde die Cu-Kα-Strahlung einer Röntgenröhre benutzt. Die Anregungsspannung der Röhre betrug 3o kV und die Stromstärke 3o mA.
Anstelle der üblichen Röntgenfilme wurde für die Aufnahmen der in die automatisch arbeitende Robot-Kamera einsetzbare Spezialfilm Kodak 2475-recording film verwendet. Er hatte den Vorteil einer sehr hohen Empfindlichkeit, so daß Belichtungszeiten von o,15 s ausreichten.
Als Anode wurde im Spektrographen für diese Messungen eine abgeänderte RW 0027-Elektrode der Fa. Ringsdorff eingesetzt (Abb. 23d).



a



b

Abb. 22:

Apparatur zur Bestimmung der Verdampfungsrate während des Bogenbrandes.

1. Kamera
2. Einstellampe
3. Röntgenröhre
4. Funkenstativ
5. Magnetspulensystem
6. Einstellschirm

a) Foto
b) Schematische Darstellung

3.3 Probensubstanzen und Elektrodenformen

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden mit den in Abb. 23 dargestellten Elektroden der Fa. Ringsdorff mit Reinheitsgrad RW0 durchgeführt. Als Kathode diente dabei die Elektrode RW 0047, als Anode wurden RW 0078 und RW 0027 sowie eine in der Form etwas abgeänderte RW 0027 verwendet.

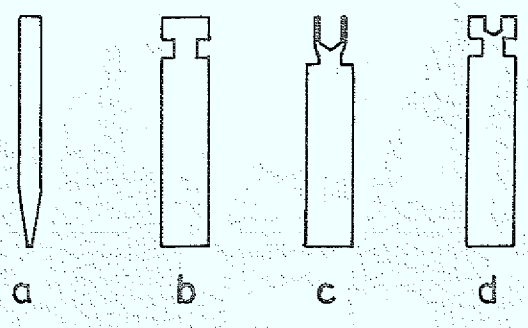


Abb. 23: Verwendete Elektrodenformen der Fa. Ringsdorff, Reinheitsgrad RWO

a) RW 0047
b) RW 0027
c) RW 0078
d) RW 0027 in abgeänderter Form.

Als Probenmaterial dienten folgende Substanzen:
ZnO, MgO, SiO_2, Fe_2O_3, B_2O_3, Ga_2O_3, $Ga(NO_3)_3$, $(NH_4)_3GaF_6$, TiO_2, PbO, Tl_2O_3, HgO, MnO_2, Al_2O_3, CaO, CuO.
Sie wurden spektralrein oder im Reinheitsgrad p.a. eingesetzt. Als Matrixwerkstoffe dienten Graphit und TiO_2.

3.4 Zusatzelemente

Sowohl bei Graphit als auch bei TiO_2 als Matrix wurde untersucht, ob das in der Spektroskopie neben anderen Verbindungen häufig eingesetzte Galliumoxid, Ga_2O_3, auch hier einen für den Elementnachweis positiven Einfluß hat. Die Terminologie für solche Zusatzsubstanzen ist nicht einheitlich. So werden z.B. für das Ga_2O_3 Begriffe wie Puffer, Carrier, Anregungshilfe oder Verdampfungshilfe genannt. Damit ist aber auch ausgedrückt, daß die Ansichten über den Wirkungsmechanismus

einer solchen Zusatzsubstanz weit auseinandergehen. Für den Begriff "Carrier" etwa wird von der American Society for Testing Materials (ASTM) folgende Definition[84)] gegeben: "Ein spektroskopischer Carrier ist eine zu einer Probe zugefügte Substanz, die die Verdampfung aus der Anode begünstigt. Der Carrier kann dazu dienen, die gesamte Probe schnell in die Anregungszone zu transportieren oder die fraktionierte Destillation zu begünstigen". Substanzen, deren Wirkung sich hauptsächlich auf die Anregungsparameter bezieht, werden im allgemeinen als Anregungshilfen bezeichnet.

Die Wirkungsweise des Galliums schließlich beruht im wesentlichen darauf, daß es wegen seiner leichten Ionisierbarkeit die Anzahl der Ladungsträger im Plasma und damit dessen elektrische Leitfähigkeit erhöht. Weil nun aber alle Ionisationsgleichgewichte der Teilchensorten im Plasma nicht isoliert voneinander sind, sondern über die Koppelung durch die Elektronen miteinander zusammenhängen, wird über die Erhöhung der Elektronenkonzentration durch das Gallium auch das Ionisationsgleichgewicht der beteiligten Partner im Plasma beeinflußt. Denn durch diese zusätzlichen Elektronen muß sich die Atomkonzentration im Plasma erhöhen, wodurch sich, als Folge für die Spektroskopie, die Intensität von Atomlinien häufig erhöht. Allerdings tritt dieser Effekt für Elemente mit hohem Ionisationspotential nur schwach auf. In diesem Fall kann es sogar dazu kommen, daß aufgrund der durch das Gallium verursachten Temperaturerniedrigung und deren Einfluß auf die Exponentialfunktion der Gl. 8, S. 8 die Intensität der Atomlinien sogar abnimmt.
Im Fall der Verwendung einer reinen TiO_2-Matrix wurde noch die Wirkung einer zweiten Zusatzsubstanz untersucht, nämlich Teflon. Da TiO_2 relativ schwer verdampft und außerdem die Möglichkeit einer Reaktion der Spurenelemente mit dem Titan besteht, sollte geprüft werden, ob und in

welchem Umfang durch das Teflon die Verdampfung der Spurenelemente durch die Bildung leichtflüchtiger Fluoride beschleunigt werden kann.

4. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse bei einer Graphitmatrix

4.1 Einfluß des Magnetfeldes auf die Linienintensität

Um den Einfluß eines homogenen Magnetfeldes auf die spektrale Linienintensität zu untersuchen, wurden für einige Elemente die Gesamt-Linienintensität und die radiale und axiale Verteilung der Linienintensität gemessen.
Aufgrund der weiter oben beschriebenen Wirkung des Magnetfeldes auf die Lichtemission im Plasma (Kap. 2.5 bzw. Lit. 59, 61, 62) wurden folgende Elemente als Testsubstanzen ausgewählt (Tab. 1) :

	Atomgewicht	Ionisations-potential (eV)
Hg	2oo,59	1o,43
Tl	2o4,37	6,1
Zn	65,37	9,39
Ga	69,72	6,o

Tab. 1: Atomgewichte und Ionisationspotentiale der Testelemente.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, nimmt dabei jedes Element eine Extremstellung im Periodensystem ein. Die Elemente Zink und Quecksilber haben ein hohes Ionisationspotential, Gallium und Thallium dagegen ein sehr niedriges. Weiterhin unterscheiden sich die Elemente

Gallium und Zink einerseits und die Elemente Thallium und Quecksilber andererseits deutlich im Atomgewicht.

4.1.1 Gesamtlinienintensität der Spurenelemente

Für die Untersuchung des Einflusses eines Magnetfeldes auf die Gesamtintensität der Spektrallinien der genannten Spurenelemente wurden die Linienintensitäten bei drei verschiedenen Magnetfeldstärken mit der Linienintensität ohne Magnetfeld verglichen. Folgende Magnetfeldstärken wurden benutzt:
1oo, 2oo und 4oo G. Die spektroskopischen Daten der Elemente sind in Tab. 2 dargestellt:

	(nm)	V_a(eV)	V_i(eV)
Hg	365,49	8,o3	1o,43
Tl	292,15	5,14	6,1
Zn	2o7,59	4,o3	9,39
Ga	271,97	4,63	6,o

Tab. 2: Wellenlängen und Anregungspotentiale der untersuchten Spektrallinien sowie Ionisationspotentiale der verwendeten Spurenelemente

Die gemessenen Intensitäten einer Linie wurden auf den Intensitätswert derselben Linie ohne Anwendung des Magnetfeldes normiert. Dabei wurden, abhängig vom Magnetfeld, die in der folgenden Abb. 24 dargestellten Intensitätsänderungen festgestellt:

- Bei einer Feldstärke von 1oo G wird die Linienintensität der Elemente mit hohem Ionisationspotential (Hg und Zn) erniedrigt, während die Linienintensität der leichtionisierbaren Elemente (Ga und Tl) erhöht wird.

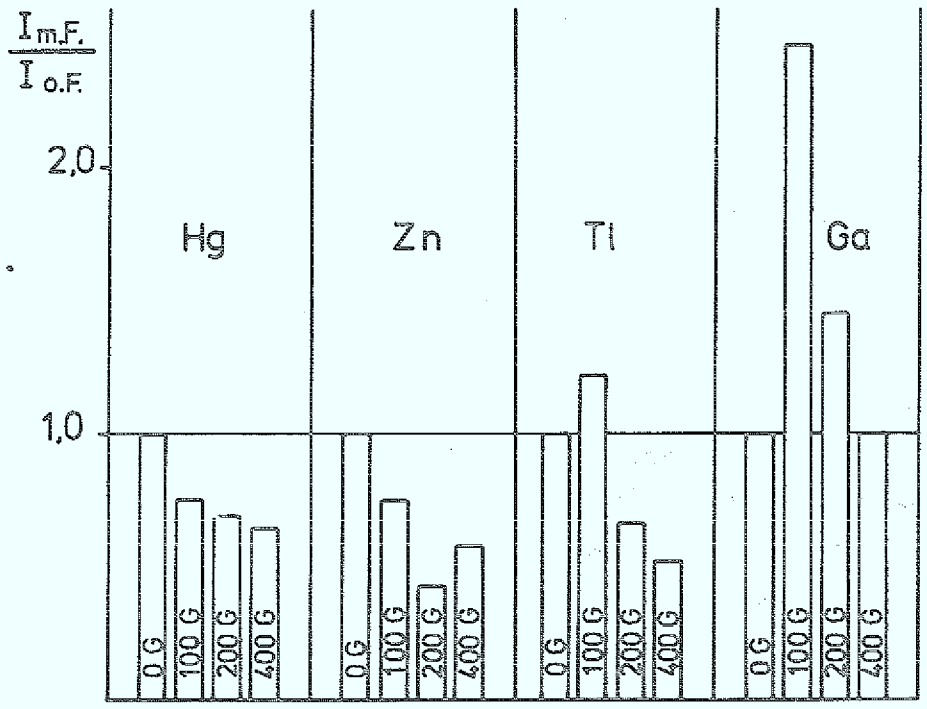


Abb. 24: Änderungen der Linienintensität in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion (Elektrodenabstand 4 mm, I = 1o A)

- Bei höheren Feldstärken werden die Linienintensitäten aller Elemente gegenüber den Werten bei 1oo G erniedrigt.

Bei 1oo G kann der große Intensitätsunterschied zwischen den Elementen mit hohem Ionisationspotential und den Elementen mit niedrigem Ionisationspotential nur durch das Ionisationspotential selbst verursacht werden. Das Anregungspotential der gemessenen Linien kann für einen solch großen Unterschied nicht verantwortlich sein, wie aus Tab. 2 zu ersehen ist.

Aus den obenstehenden Ergebnissen bei den Elementen Zn und Hg einerseits und Ga und Tl andererseits ergibt sich, daß das Ionisationspotential der wichtigste Parameter bei der Entscheidung über einen intensitätsverstärkenden oder -abschwächenden Einfluß des Magnetfeldes ist.

Die Abnahme der Linienitensitäten bei den höheren Magnetfeldstärken 2oo G und 4oo G im Vergleich zu 1oo G wird durch die stärkere Bogenrotation verursacht, wodurch alle Elemente aus dem Anregungsbereich des Bogens geschleudert werden. Der unterschiedlich starke Einfluß kann, wenigstens teilweise, durch die verschieden großen Transportparameter der beteiligten Elemente erklärt werden:
Elemente mit niedrigem Ionisationspotential erhalten, wie in Kap. 2.6 erläutert wurde und wie aus Abb. 25 zu ersehen ist, eine relativ große axiale Geschwindigkeit im Vergleich zu Elementen mit hohem Ionisationspotential. Diese zusätzliche Geschwindigkeit ionisierter Teilchen aufgrund des elektrischen Feldes kann bis zu einem Faktor 2o größer sein als die Konvektionsgeschwindigkeit ungeladener Teilchen[41].

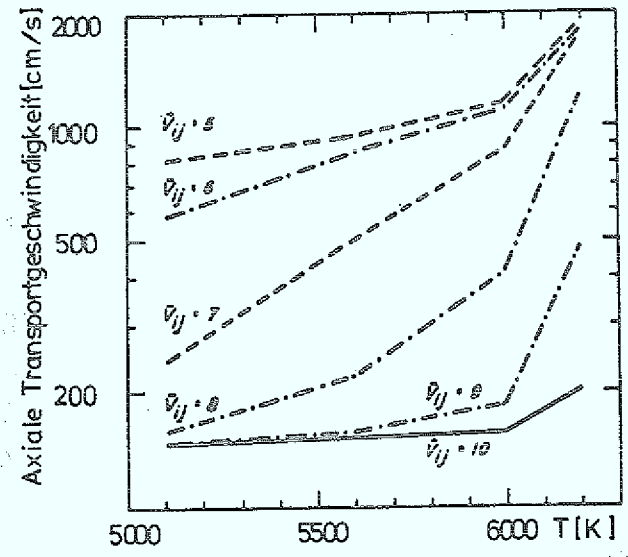


Abb. 25: Axiale Transportgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Ionisationspotential (aus [41])

Die leichtionisierbaren Elemente werden dadurch in dem für die Anregung besonders günstigen Kathodenbereich gegenüber den schwerionisierbaren Elementen stärker angereichert. Das Magnetfeld bewirkt darüber hinaus im Kathodenbereich eine Verengung des Bogendurchmessers[59,61,62], wodurch die absolute Konzentration der Elemente in diesem Kanal erhöht wird.
Die durch das Magnetfeld hervorgerufene Rotation und die Verlängerung des Entladungskanals bewirken, daß die Konzentrationsunterschiede im Kathodenbereich zwischen Elementen mit hohem und niedrigem Ionisationspotential noch größer werden.

4.1.2 Axiale und radiale Intensitätsverteilung

Neben dem Einfluß auf die Gesamtwerte der Linienintensitäten hat das Magnetfeld auch eine große Wirkung auf deren räumliche Verteilung. Um festzustellen, inwieweit die Intensitätsänderungen eine Folge von unterschiedlichen Anreicherungen der Elemente sind, wurden für die gleichen Elemente die axialen und radialen Intensitätsverteilungen gemessen.
Die Ermittlung der axialen Intensitätsverteilung wurde mit Hilfe von Längsspektren durchgeführt. Dazu wurde die Versuchsaufstellung benutzt, die in Abb. 20b bereits dargestellt wurde. Der Bogen wurde dabei vergrößert auf den Spektrographenspalt abgebildet. Für die Elemente Ga, Tl, Zn und Hg ist die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Magnetfeld in Abb. 26 dargestellt. Alle Intensitäten sind auf den Intensitätswert vor der Kathode bei 0 G bezogen.
Besonders auffallend ist der sehr große Intensitätsgradient beim Gallium, bei dem die Intensität der Linie im Kathodenbereich etwa zwei Zehnerpotenzen höher als im Anodenbereich ist. Prinzipiell, wenn auch nicht ganz so deutlich ausgeprägt, zeigen auch die anderen Elemente

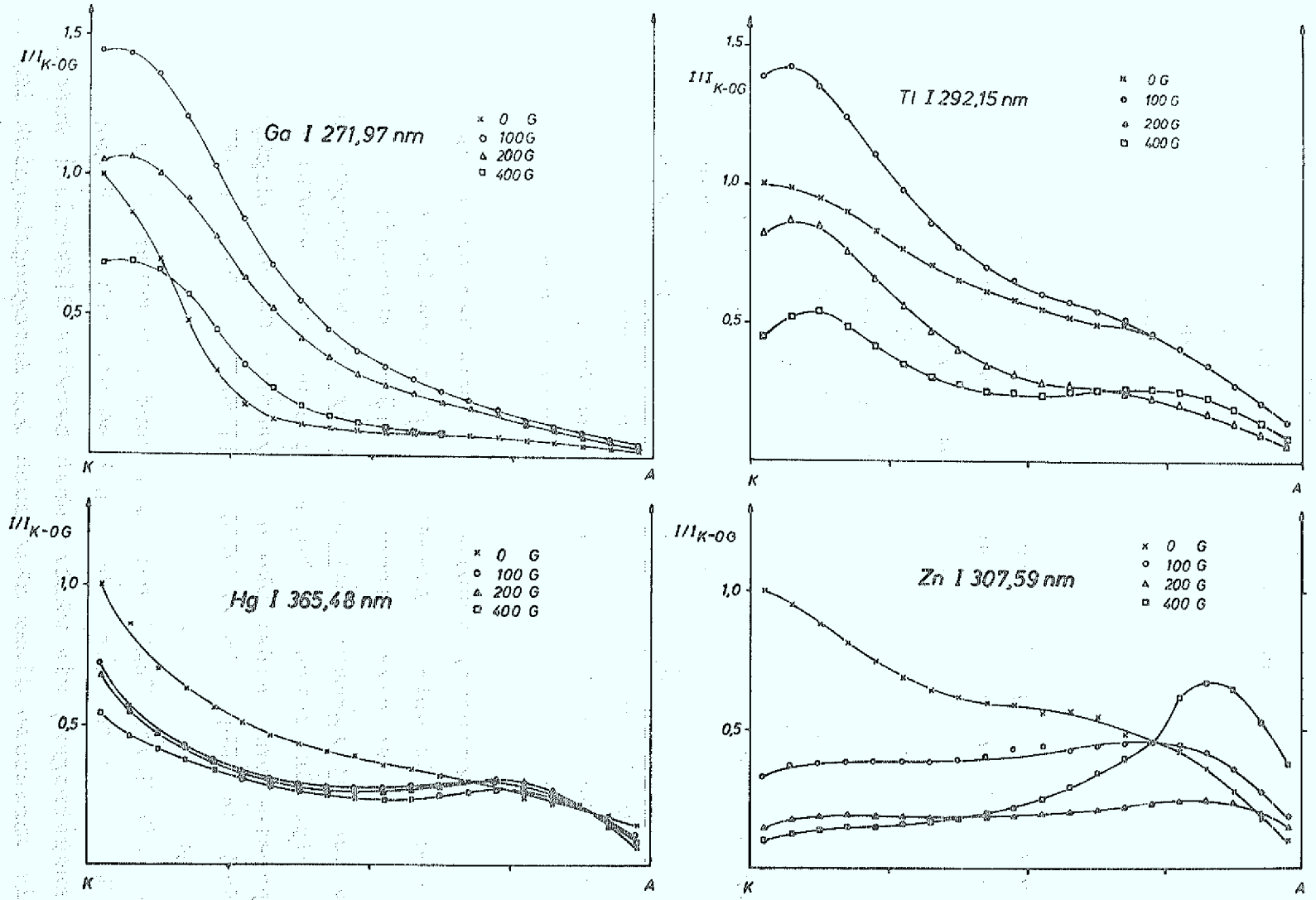


Abb. 26: Axiale Intensitätsverteilungen der folgenden Linien bei unterschiedlicher Magnetfeldstärke.
Ga I 271,97 µm; Tl I 292,15 µm; Hg I 365,48 µm; Zn I 307,59 µm.
(Ga-Gehalt: 10 µg; Tl-Gehalt: 75 µg; Hg-Gehalt: 10 µg; Zn-Gehalt: 10 µg; Elektrodenabstand 4 mm; I = 10 A)

diesen Verlauf. Abgesehen von einer allgemeinen Verstärkung bzw. Abschwächung ändert sich durch ein Magnetfeld dieser Verlauf bei den Elementen Gallium und Thallium nicht wesentlich. Demgegenüber tritt bei Hg bei Anlegen des Magnetfeldes bereits eine deutliche Anhebung der Intensität im Anodenbereich auf, während bei Zink schließlich die Intensität im Kathodenbereich durch das Magnetfeld erheblich unter die im Anodenbereich gedrückt wird.

Diese Erscheinung läßt sich folgendermaßen deuten:

Bei allen Elementen überlagern sich zwei Effekte, einmal der Einfluß der Masse und zum anderen der Einfluß des Ionisationspotentials. Durch den helixförmigen Entladungskanal, der bei Magnetfeldanwendung entsteht, bewegen sich die Teilchen, die aus der Anode entweichen, nicht geradlinig zur Kathode. Als Folge davon ist die senkrechte Geschwindigkeitskomponente relativ klein.

Bei den schwerionisierbaren Elementen bestimmt hauptsächlich die Konvektionsströmung die Transportgeschwindigkeit von der Anode zur Kathode. Durch die Bogenrotation wird die normale Konvektionsströmung gestört, so daß diese Elemente nur eine niedrige Transportgeschwindigkeit erhalten.

Weil die Transportgeschwindigkeit zwischen Anode und Kathode - wie anfangs gesagt - direkt vom Ionisationsgrad α und der elektrischen Feldstärke abhängig ist, erhalten die Elemente mit niedrigem Ionisationspotential als Folge der durch die Magnetfeldanwendung erhöhten Temperatur und Feldstärke eine größere Geschwindigkeitszunahme im Vergleich zu denen mit hohem Ionisationspotential.

Durch die Zentrifugalkraft aufgrund der Bogenrotation werden vor allem die schweren Elemente aus dem Bogen hinausgetragen, wie weiter oben bereits diskutiert wurde. Damit verlassen diese aber auch den Anregungsbereich im Plasma.

Diese Vorgänge im Bogen bewirken eine Anreicherung der Elemente mit hohem Ionisationspotential im Anodenbereich

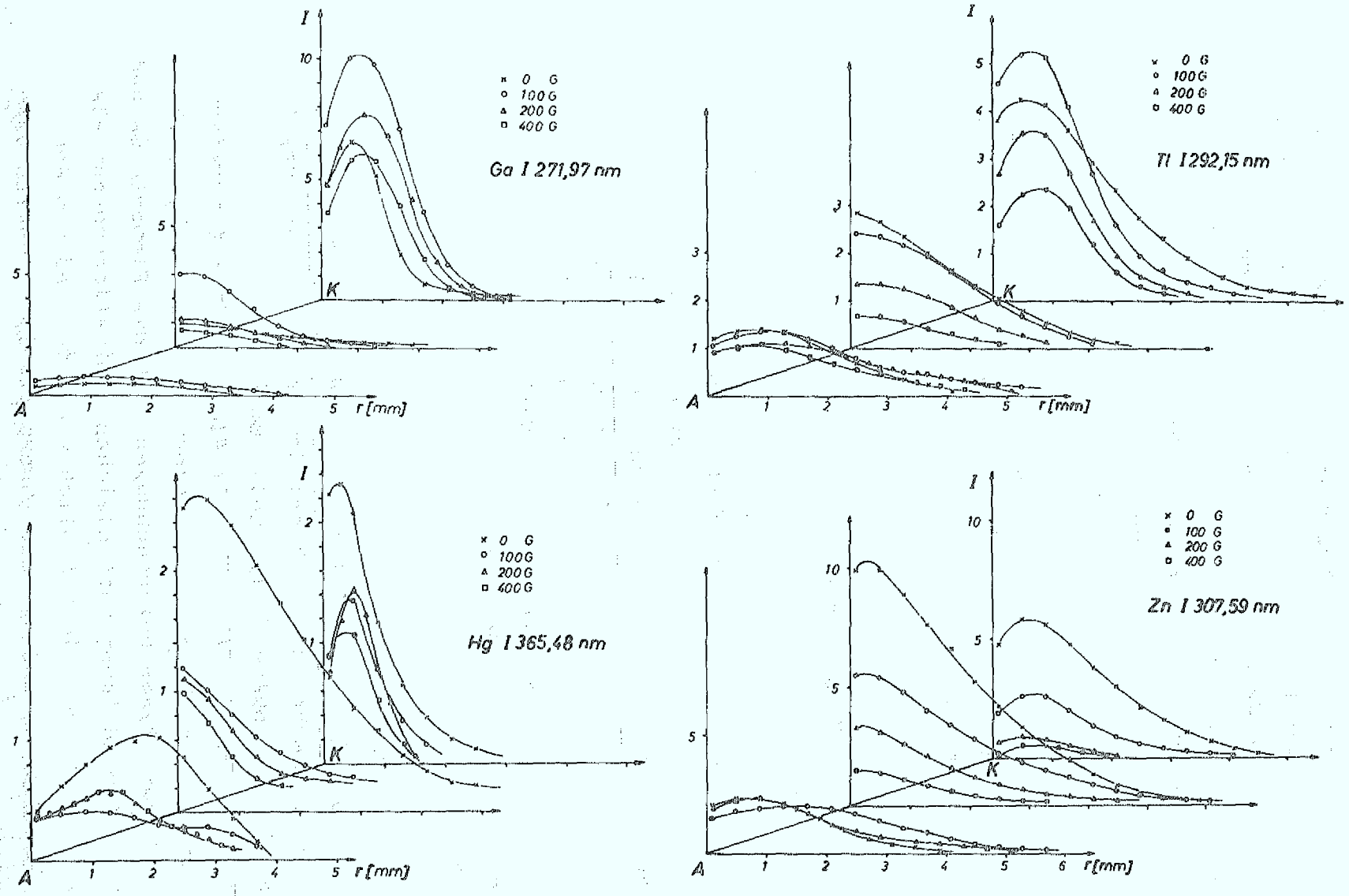


Abb. 27: Radiale Intensitätsverteilung der folgenden Linien bei unterschiedlicher Magnetfeldstärke.
Ga I 271,97 µm; Tl I 292,15 µm; Hg I 365,58 µm; Zn I 3o759 µm.
(Ga-Gehalt: 1o µg; Tl-Gehalt: 75 µg; Hg-Gehalt: 1o µg; Zn-Gehalt: 1o µg;
Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A)

bei Anwendung eines Magnetfeldes. Dagegen haben sie wenig Einfluß auf Elemente mit niedrigem Ionisationspotential, weil deren Geschwindigkeit wegen des hohen Anteils an Ionen zum großen Teil auf der durch das elektrische Feld hervorgerufenen Bewegung beruht und somit sehr groß ist gegenüber der reinen Konvektionsgeschwindigkeit.
Der große Einfluß des Magnetfeldes auf die Linienintensität zeigt sich auch bei der Messung der radialen Intensitätsverteilung im Lichtbogen. In der vorliegenden Arbeit wurde der radiale Intensitätsverlauf in drei axialen Bogenbereichen gemessen,nämlich im Anodenbereich, in der Mitte zwischen Anode und Kathode und im Kathodenbereich (Abb. 27).
Für diese Messungen wurde die optische Anordnung nach Abb. 20c benutzt.
Zwischen den beiden Linsen befand sich ein 90°-Wendeprisma, das unter einem Winkel von 45° zur Horizontalen dafür sorgte, daß das vergrößerte Bogenbild um 90° gedreht auf den Spektrographenspalt abgebildet wurde.
Aus den radialen Intensitätsmessungen zeigt sich noch deutlicher als aus den axialen, daß die Elemente Gallium und Thallium hauptsächlich im Kathodenbereich angeregt werden: die Intensitäten im Anodenbereich sind vernachlässigbar klein gegenüber denen in anderen Bogenbereichen.
Bei der Verteilung der Zinklinie ist auffallend, daß die maximale Linienintensität in der Bogenmitte liegt, eine Tatsache, die auch bei der Verteilungsmessung in Ar/O_2-Atmosphäre festgestellt wurde[57].
Ähnlich wie das Zink verhält sich auch das Quecksilber, wenn auch nicht ganz so ausgeprägt. Damit zeigt sich auch bei diesen Untersuchungen, daß die Elemente Ga und Tl aufgrund ihres fast gleichen Ionisationspotentials sich spektroskopisch ähnlich verhalten und von den Elementen Zn und Hg, die ihrerseits im Verhalten verwandt sind, deutlich unterschieden sind.

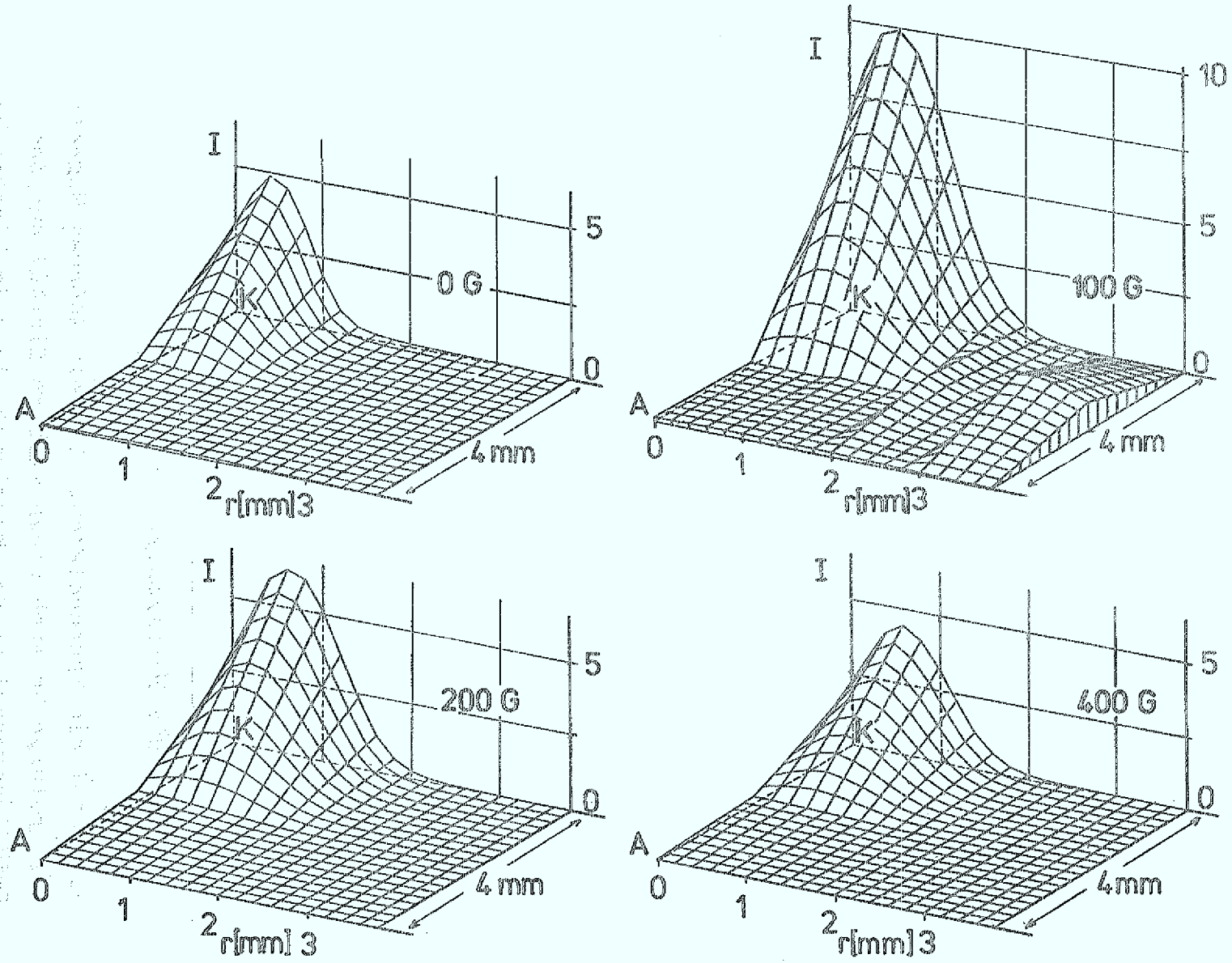


Abb. 28: Räumliche Intensitätsverteilung der Ga I 271,965 nm-Linie bei unterschiedlicher Magnetfeldstärke.

Weil die Querspektrogramme eine integrale Intensität vom ganzen Bogenquerschnitt darstellen, müssen sie erst transformiert werden, wenn man aus ihnen die Verteilung des Emissionskoeffizienten erhalten will. Die Umformung geschieht mittels der Abelschen Integralgleichung, wie in Kap. 2.3 angegeben. Um einen besseren räumlichen Eindruck von der Intensitätsverteilung zu erhalten, wurde für das Element Gallium die Verteilung dreidimensional in Abhängigkeit vom Magnetfeld dargestellt (Abb. 28).

4.1.3 Intensität von Zinklinien

Die Intensitätsverteilung einer Linie ist nicht nur abhängig vom Ionisationspotential des betreffenden Elementes, sondern auch in sehr hohem Maße vom Anregungspotential. Das kommt z.B. zum Ausdruck beim Vergleich der Intensitätsverteilungen zweier Zinklinien mit unterschiedlichem Anregungspotential, und zwar Zn I 3o7,59 nm mit 4,o3 eV und Zn I 3o7,2o6 nm mit 8,11 eV.
Bei der axialen Verteilung der Linien, die in Abb. 29 dargestellt ist, und der radialen Verteilung im Kathoden- und Anodenbereich in den Abb. 30a und b ist deutlich zu sehen, daß die Linie mit dem höheren Anregungspotential eine viel geringere Intensität und radial eine viel kleinere Reichweite als die Linie mit dem niedrigen Anregungspotential hat.

4.1.4 Verhalten des Matrixmaterials

Außer auf die Spurenelemente übt ein äußeres Magnetfeld naturgemäß auch einen starken Einfluß auf das Emissionsverhalten des Matrixmaterials im Lichtbogen aus. Da das Matrixmaterial aber gerade die physikalischen Eigenschaften des Bogenplasmas bestimmt, ist die Kenntnis dieser Wirkung des Magnetfeldes von besonderer

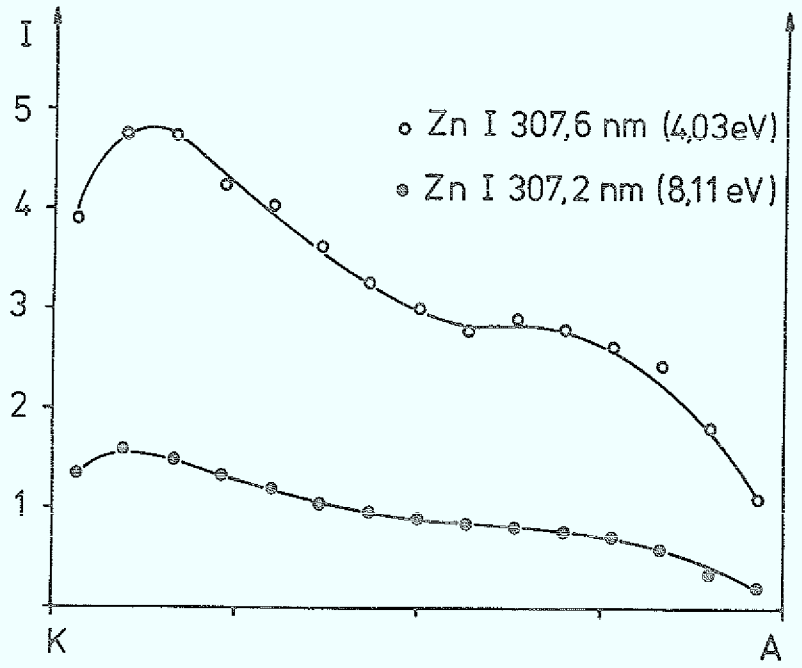
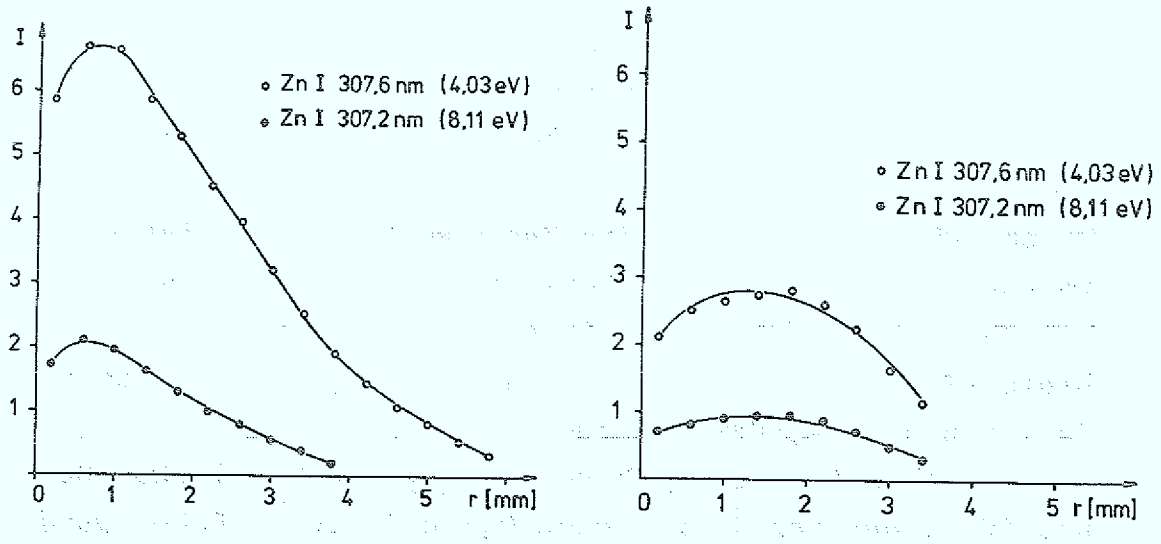


Abb. 29: Axiale Intensitätsverteilung zweier Zinklinien mit unterschiedlichem Anregungspotential (Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A)



a b

Abb. 30: Radiale Intensitätsverteilung zweier Zinklinien mit unterschiedlichem Anregungspotential im Kathodenbereich (a) und im Anodenbereich (b) (Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A)

Bedeutung. Die dafür notwendigen Untersuchungen waren aber von erheblichen Schwierigkeiten begleitet, wenn Graphit als Matrix verwendet wurde. Hierbei war es nicht möglich, die Linienintensität direkt photometrisch zu messen, da die Schwärzung der einzigen infrage kommenden Kohlenstofflinie (247,854 nm) auch bei kurzen Belichtungszeiten zu hoch war. Eine starke Schwächung der Intensität durch Filter konnte nicht angewendet werden, weil die Spektren der Spurenelemente dann nicht beim gleichen Abbrandvorgang aufgenommen werden konnten. Mehrstufenfilter konnten nicht benutzt werden, weil es sich hier um Längs- und Querspektren handelte.
Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde versucht, anstelle der jeweiligen Intensität der Kohlenstofflinie deren Halbwertsbreite zu messen.
Wie nämlich von verschiedenen Arbeitsgruppen festgestellt wurde, existiert ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Intensität einer Emissionslinie und ihrer Halbwertsbreite[72,79]. Dadurch ist also, abgesehen vom größeren experimentellen Aufwand, die Messung der Halbwertsbreite prinzipiell der Messung von Schwärzungen bei der Intensitätsbestimmung gleichwertig. Sie hat sogar den erheblichen Vorteil, über einen größeren Intensitätsbereich anwendbar zu sein[71,79].
Um zu prüfen, inwieweit die Messung der Halbwertsbreite im vorliegenden Fall tatsächlich anwendbar ist, wurde von Gallium und Thallium die Halbwertsbreite je einer Linie (Ga: 265,99 nm; Tl: 292,15 nm) in Abhängigkeit von der Probenkonzentration gemessen.
Der Konzentrationsbereich von Ga lag dabei zwischen 0,1 und 20 %, der von Tl zwischen 0,1 und 1,0 %. Dabei wurde bestätigt, daß zwischen Halbwertsbreite und Konzentration im logarithmischen Maßstab ein fast genau linearer Zusammenhang besteht (Abb. 31, 32).
Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auch bei der C I-Linie die Halbwertsbreite anstelle der Schwärzungen gemessen.

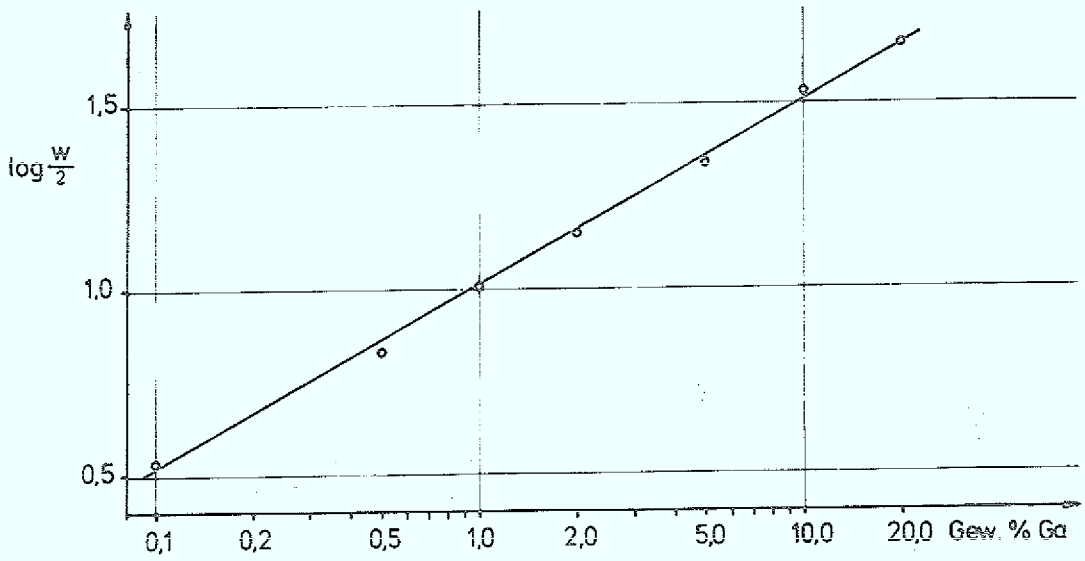


Abb. 31: Halbwertsbreite einer Ga-Linie in Abhängigkeit von der Konzentration in der Probensubstanz

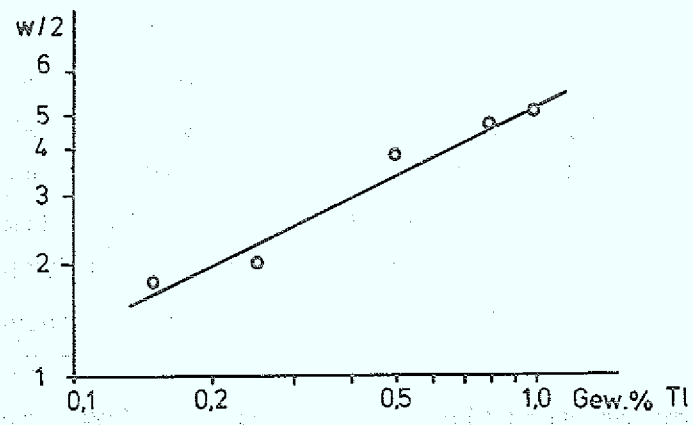


Abb. 32: Halbwertsbreite einer Tl-Linie in Abhängigkeit von der Konzentration in der Probensubstanz

Die axiale Verteilung der Halbwertsbreite der Kohlenstofflinie in Abhängigkeit vom Magnetfeld ist in Abb. 34 dargestellt. Bei 0 G zeigt die Intensitätsverteilung zwei Maxima, je eines im Anoden- und Kathodenbereich.

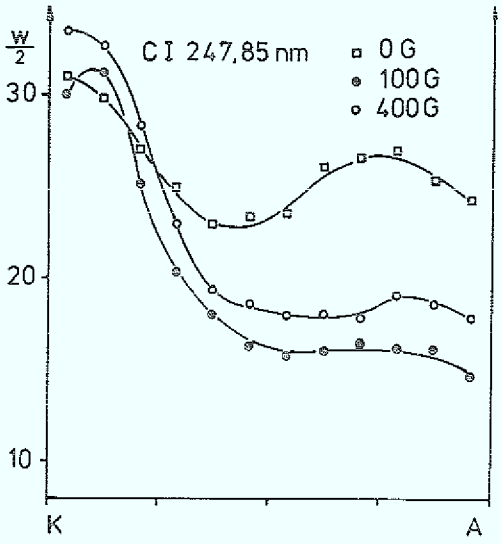


Abb. 33:
Axialer Verlauf der Halbwertsbreite der C I 247,85 nm-Linie in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke. (Elektrodenabstand 4 mm)

Jedoch ist das im Kathodenbereich deutlich höher. Mit steigender Feldstärke wird das Maximum im Anodenbereich erheblich abgesenkt, gleichzeitig nimmt aber auch die Gesamtintensität ab. Der Gesamtverlauf ist damit also ähnlich dem der Linien der weiter oben diskutierten Spurenelemente. Die Abnahme der Halbwertsbreite und damit der Intensität der C-Linie kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß die schwerionisierbaren Kohlenstoffatome durch seitliche Strömungsvorgänge aus dem Plasma transportiert werden.
Die bei 4oo G gegenüber 1oo G erhöhte Intensität ist die Folge der durch die Magnetfeldanwendung erhöhten Anodentemperatur, wodurch bei 4oo G eine stärkere Verdampfung von Kohlenstoff als bei 1oo G stattfindet.
Ähnliche Intensitätsverläufe wie bei der axialen Verteilung wurden auch bei der Untersuchung der radialen Verteilungen im Kathoden- und Anodenbereich gefunden. Sie sind in den Abb. 34 und 35 dargestellt.

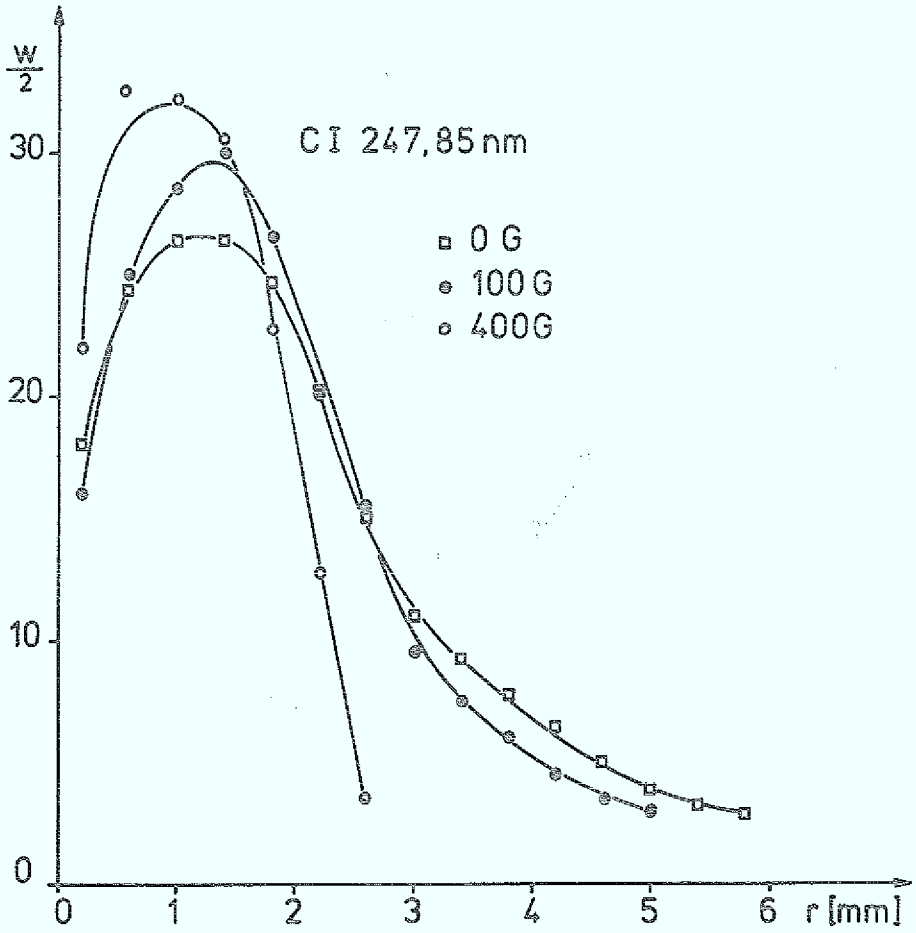


Abb. 34: Radialer Verlauf der Halbwertsbreite der C I 247,85 nm Linie im Kathodenbereich in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke

Vor allem im Kathodenbereich (Abb. 34) ist die Intensitätsänderung deutlich. Die Reichweite der Linie ist bei 400 G um mehr als die Hälfte geringer als bei 0 G.

Die Deutung dieser Erscheinungen ist ähnlich der, die zur Erklärung der Einflüsse des Magnetfeldes auf die Linien der Spurenelemente diskutiert wurde. Auch hier hat die bei Anwendung eines Magnetfeldes im Kathodenbereich auftretende, strömungsbedingte Querschnittsänderung des Lichtbogens einen entscheidenden Einfluß. Wegen des hohen Anregungs- und Ionisationspotentials wird die hier benutzte Kohlenstofflinie in den Bogengebieten am stärksten angeregt, die die höchsten Temperaturen aufweisen. Durch die Querschnittsänderung verschieben sich diese Bereiche zur Bogenachse hin, wodurch eine radiale Reichweiteabnahme eintritt.

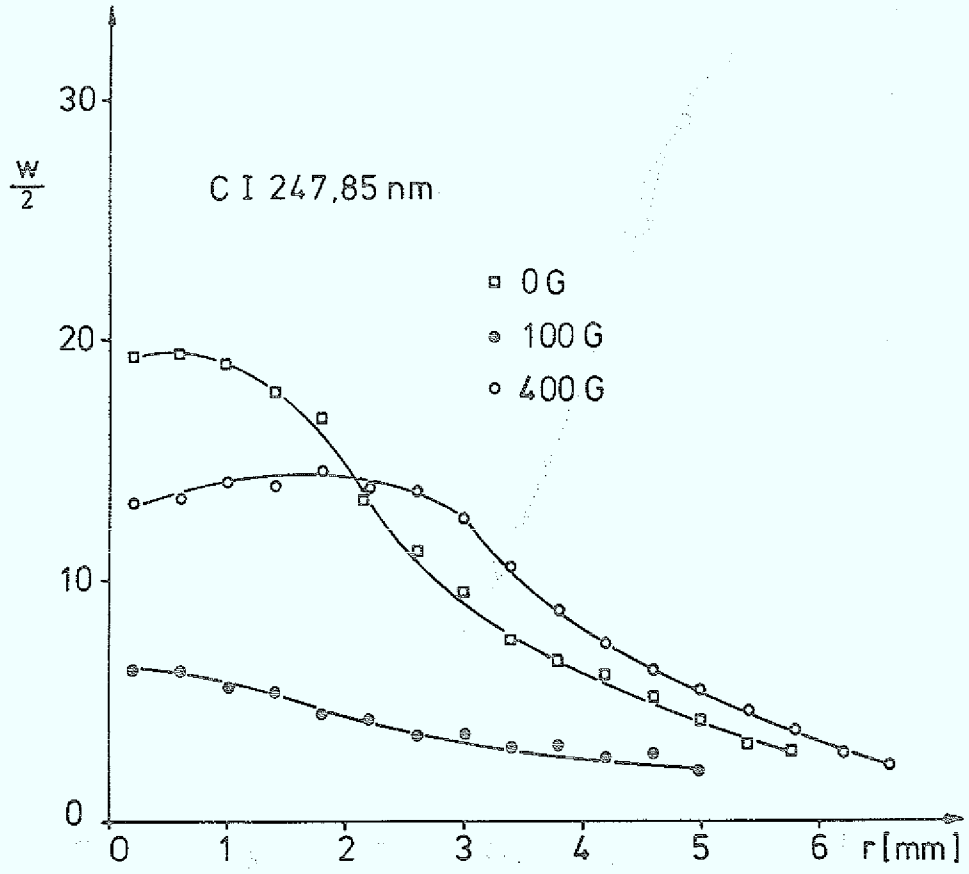


Abb. 35: Radialer Verlauf der Halbwertsbreite der C I 247,85 nm Linie im Anodenbereich in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke

Auch im Anodenbereich findet bei Anwendung eines Magnetfeldes eine Intensitätsabschwächung statt. Mit steigender Magnetfeldstärke verschiebt sich das Anregungsmaximum in diesem Bogenbereich nach außen. Diese Verschiebung ist die Folge der durch die Bogenrotation nach außen verschobenen Gebiete mit hinreichend hoher Temperatur.

4.1.5 Halbwertsbreite und Temperatureinfluß bei der Linie C I 247,85nm

Wie gerade gesagt, hat die Temperatur im Plasma bzw. die Anodentemperatur einen erheblichen Einfluß auf die Linienintensität und damit auch auf die Halbwertsbreite der Kohlenstofflinie C I 247,85 nm.
Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen, wurde durch Zugabe von Ga_2O_3 zur Matrix für die Aufnahme einiger Spektren die Bogentemperatur geändert. Die Temperatur wurde mit der Zweilinienmethode gemessen. Dabei wurde zwischen der Halbwertsbreite und der Temperatur der in Abb. 36 dargestellte Zusammenhang gefunden. Diese Temperaturabhängigkeit hat folgende Gründe:

a) Dopplerbreite- und Stoßdämpfungsbreiteänderung
b) Änderung der Linienbreite durch den Stark-Effekt.

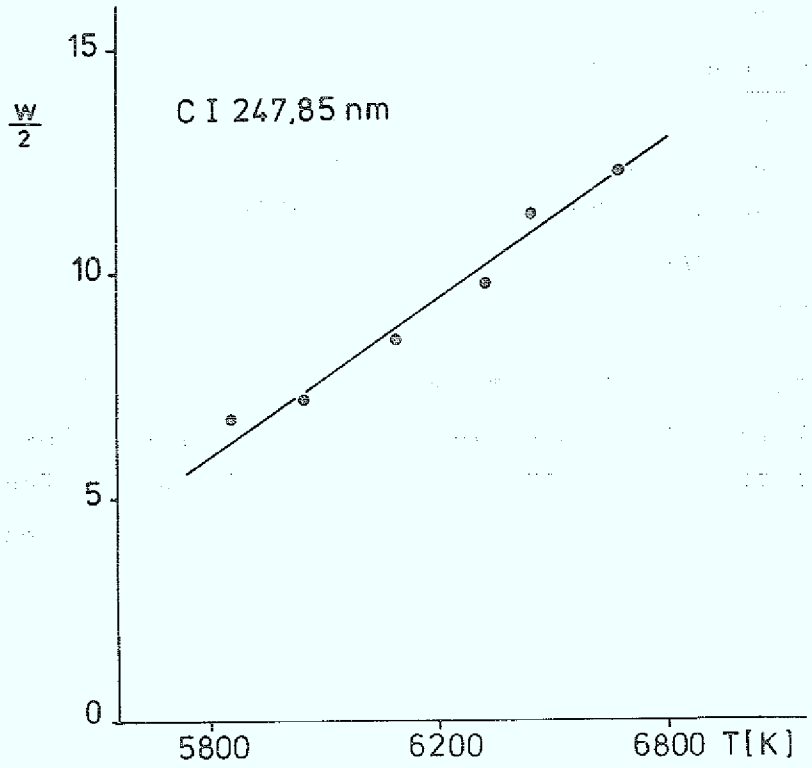


Abb. 36: Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite der C I 247,85 nm-Linie und der Temperatur.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Doppler- und Lorenzbreite wurde berechnet, daß eine Temperaturerhöhung von 5800 auf 6800 K eine Zunahme der Halbwertsbreite um etwa 15 % bewirkt, wenn Parameter wie Druck und Zusammensetzung des Plasmas weitgehend konstant gehalten werden. Die wirklich gemessene Zunahme der Halbwertsbreite in diesem Temperaturbereich betrug jedoch etwa 100 %. Die Verbreiterung der Kohlenstofflinie kommt also offenbar hauptsächlich durch den quadratischen Stark-Effekt zustande, der durch mikrophysikalische Vorgänge, beruhend auf dem mikroelektrischen Feld in der Umgebung der Kohlenstoffatome, verursacht wird. Da der Zusammenhang zwischen Temperaturänderung und Linienbreite-Änderung eindeutig, ja sogar linear ist, kann die Halbwertsbreite der C I-Linie mit 247,85 nm zur Temperaturbestimmung in Lichtbögen herangezogen werden. Das wurde z.B. von Maecker[80)] bereits in der Praxis ausgenutzt, um den Temperaturverlauf in Spektren zu erhalten, wenn andere Temperaturmeßmethoden nicht anwendbar waren.
Die in der Tat überraschend enge Kopplung von Halbwertsbreite und Temperatur zeigt noch einmal Abb. 37 in Form eines radialen Profils beider Größen im Anodenbereich des Lichtbogens. Der Temperaturverlauf wurde dazu mit der Zweilinienmethode bestimmt.

Abschließend soll noch betont werden, daß die Halbwertsbreite keinen direkten Schluß auf den Absolutwert der Temperatur zuläßt, sondern nur relative Temperaturänderungen zu verfolgen gestattet. In diesem Sinne können dann die Verläufe der Quer- und Längsspektrogramme der Abb. 33, 34 und 35 als Folgen von Temperaturgradienten gedeutet werden.

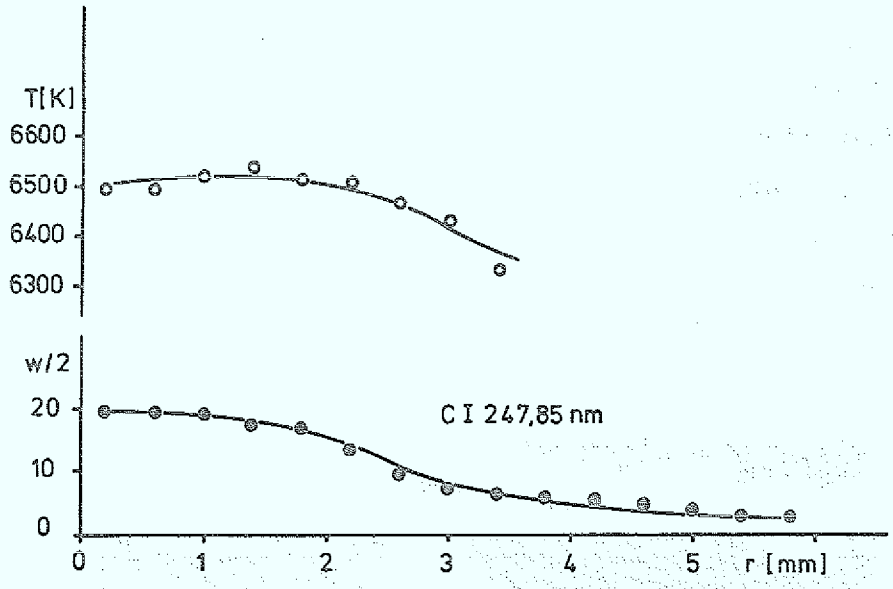
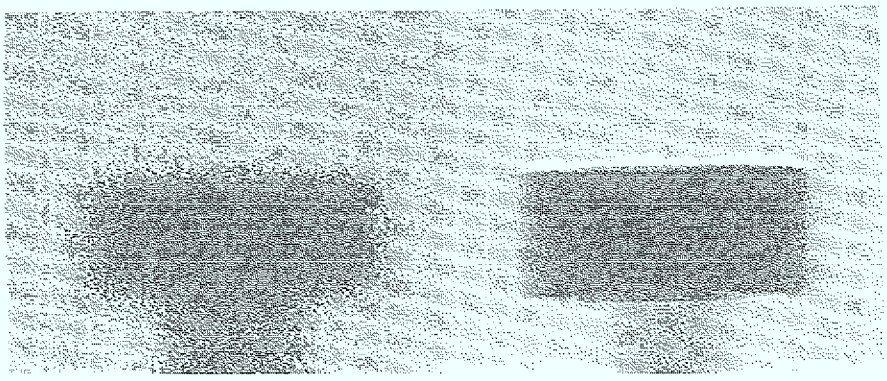


Abb. 37: Verlauf der Temperatur und der Halbwertsbreite der C I 247,85 nm-Linie im Anodenbereich

4.1.6 Verdampfungsverhalten von Verbindungen

Während des Abbrandes im magnetfeldbeeinflußten Lichtbogen tritt in der Anode in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke eine Temperaturerhöhung auf. Bei 4oo G beträgt diese Erhöhung etwa 5oo-6oo Grad. Um zu untersuchen, inwieweit sich das Magnetfeld dadurch auf die Verdampfung von Substanzen, die sich in der Anode befinden, auswirkt, wurde eine Methode ausgearbeitet, die es ermöglichen sollte, die Verdampfungsrate in Abhängigkeit von der Abbrandzeit zu bestimmen.
Alle Meßmethoden der Verdampfungsrate haben den Nachteil, daß sie entweder nicht zerstörungsfrei oder nicht kontinuierlich arbeiten[81-83]. Eine gravimetrische oder chemische Bestimmung der verdampften Menge erfordert, daß der Bogenabbrand in bestimmten Zeitabständen unterbrochen wird. Dagegen können die Forderungen der Kontinuität und Zerstörungsfreiheit der Abbrandmessung und damit der Messung der Verdampfungsrate mit Hilfe der Röntgenabsorptionsmethode erfüllt werden.

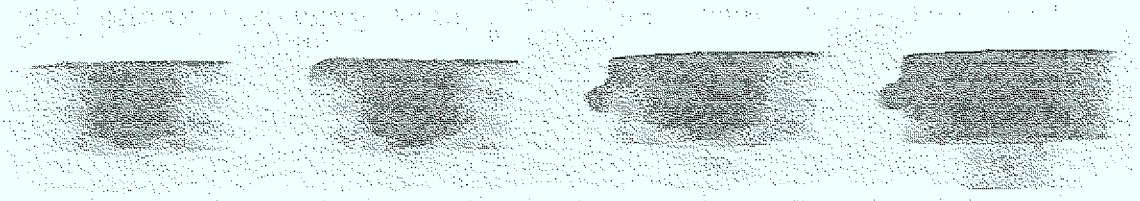
Die Elektroden werden dabei mit Röntgenstrahlen durchleuchtet und das entstehende Röntgenbild auf einem Leuchtschirm oder auf einem geeigneten, hochempfindlichen Kleinbildfilm abgebildet. Wie die Abb. 38 zeigt, ist aber wegen der Grobkörnigkeit des Leuchtschirms die Abbildung vor allem so kleiner Objekte, wie sie die Elektroden darstellen, auf Kleinbildfilm der auf dem Schirm vorzuziehen.



a b

Abb. 38: Leuchtschirmaufnahme (a) und direkte Aufnahme (b) einer mit PbO_2-dotierten Anode während des Bogenbrandes

Aus der durch Grobkörnigkeit bedingten Unschärfe der Leuchtschirmaufnahmen läßt sich auch erklären, daß in einer Publikation[59)] ein Schatten oberhalb der Anodenoberfläche als Metalldampf gedeutet wurde. Anhand der direkten Fotografien konnte dagegen festgestellt werden, daß es sich hier um eine Schicht geschmolzenen Metalls handelt, das sich auf der Anode befindet (Abb. 39).



0,35s 0,7s 1,05s 2,1s

Abb. 39: Röntgenaufnahmen einer mit PbO_2 gefüllten Anode während des Abbrandes bei 400 G Magnetfeldstärke. Belichtungsdauer: 0,15 s.

Das Metall hat sich so weit ausgedehnt, daß ein Tropfen am Anodenrand herunterläuft.
An der Stelle, an der sich der Brennfleck des Bogens befindet, konnte darüber hinaus oberhalb der geschmolzenen Metallschicht noch eine zwar geringe, aber doch merkliche Absorption der Röntgenstrahlen festgestellt werden. Anhand dieser Absorption läßt sich die Brennfleckwanderung verfolgen (Abb. 4o). Diese Brennfleckwanderung wurde bei allen Magnetfeldstärken festgestellt.

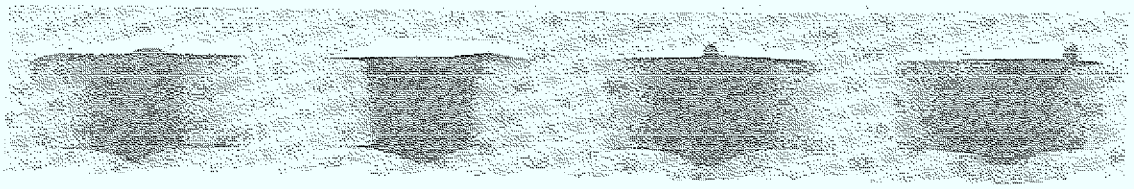


Abb. 4o: Brennfleckwanderung auf einer mit PbO_2 gefüllten Anode während des Abbrandes bei 4oo G Magnetfeldstärke. Belichtungsdauer: o,15 s.

Für die Messung der Verdampfungsrate wurde ein hochempfindlicher Film eingesetzt, bei dem eine Belichtungszeit von o,15 sec ausreichte. Der Bildabstand, d.h. also die Pause zwischen zwei Aufnahmen, wurde der beobachteten Verdampfungsgeschwindigkeit angepaßt. Mit Hilfe eines Planimeters wurde schließlich aus dem Röntgenbild auf dem Film die Fläche der Elektrodenfüllung (Abb. 41) ermittelt.

Mit Hilfe eines Rechenprogramms konnte aus den Oberflächen der Schattenbilder und den physikalischen Daten der Substanz (Dichte und Molgewicht, Füllgewicht der Elektrode und Volumen des Anodenraumes) die verdampfte Substanzmenge pro Zeiteinheit in Abhängigkeit von der Abbrandzeit berechnet werden. In Abb. 42 ist für die Substanzen PbO, Tl_2O_3, Ga_2O_3, ZnO und HgO die Verdampfungsrate in Abhängigkeit von der Abbrandzeit dargestellt.

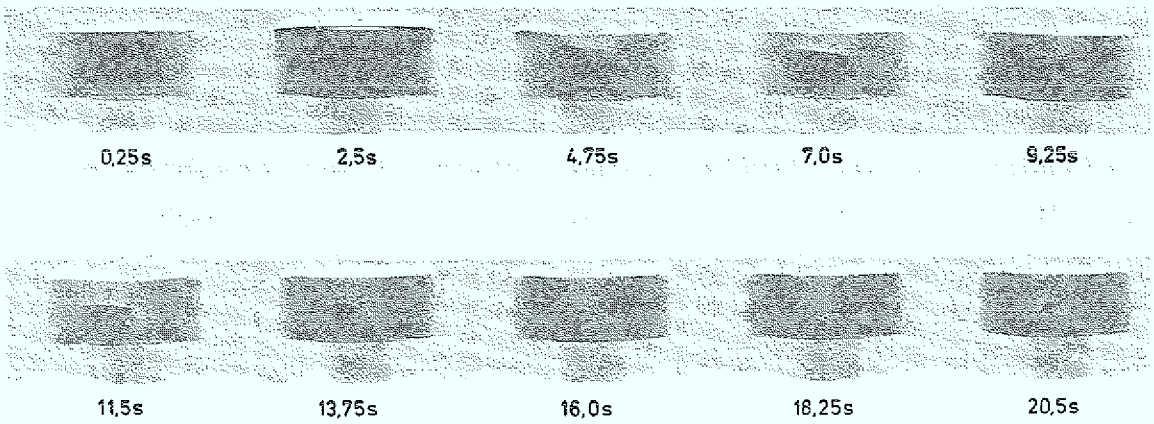


Abb. 41: Röntgenaufnahmen einer mit ZnO gefüllten Anode während des Abbrandes (ohne Magnetfeld). Belichtungsdauer: o,15 s.

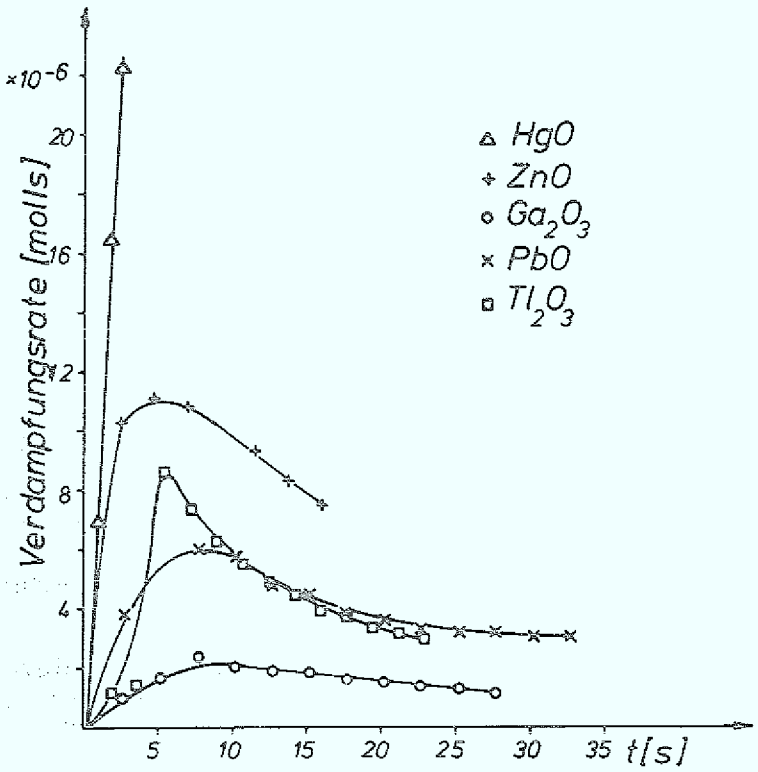


Abb. 42: Zeitlicher Verlauf der Verdampfungsrate verschiedener Metalloxide.

Die Verdampfungsrate wurde ebenfalls bei verschiedenen Magnetfeldstärken gemessen. Erwartungsgemäß zeigte sich eine ganz erhebliche Beeinflussung der Verdampfungsrate durch das Magnetfeld, wenn auch die Wirkung bei den einzelnen Oxiden unterschiedlich war.

Die Wirkung des Magnetfeldes ist u.a. abhängig von den physikalischen Daten der Substanz und von der Anodentemperatur. Eine Änderung der Anodentemperatur wirkt sich dabei stärker auf eine Substanz mit geringer Verdampfungswärme als auf eine schwerflüchtige Verbindung aus. Als Beispiel sind in Abb. 43 und 44 die Verdampfungsraten der Substanzen PbO und Ga_2O_3 in Abhängigkeit vom Magnetfeld dargestellt. Der stärkere Einfluß des Magnetfeldes auf das leichtflüchtige PbO ist in Abb. 43 deutlich zu sehen. Im Vergleich dazu ist beim Ga_2O_3 eine erheblich geringere Wirkung des Magnetfeldes (Abb. 44) festzustellen. In diesem Falle ist die Temperaturerhöhung für eine stärkere Steigerung der Verdampfungsrate des schwerflüchtigen Galliumoxids noch nicht ausreichend.

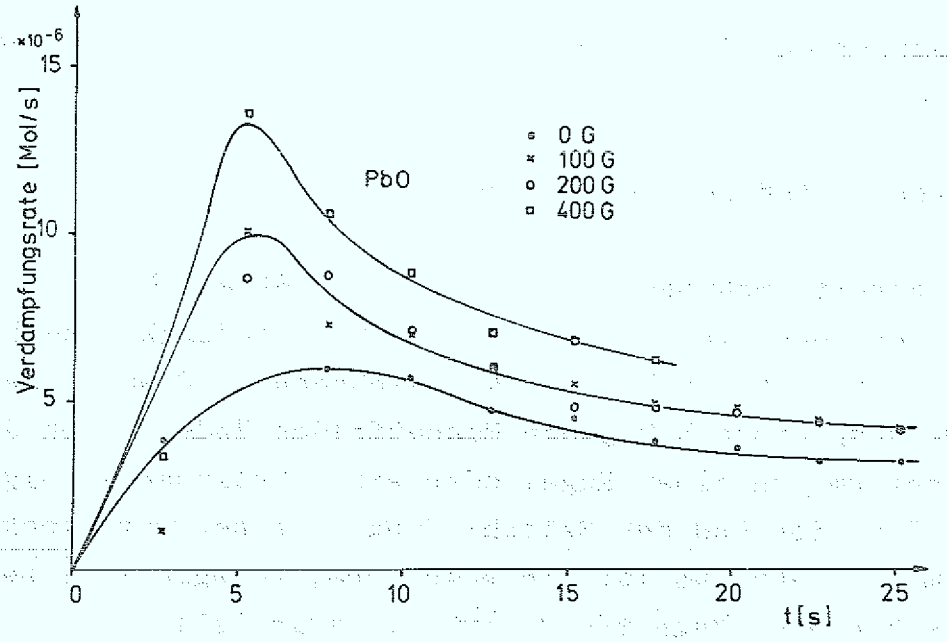


Abb. 43: Zeitlicher Verlauf der Verdampfungsrate von PbO in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke

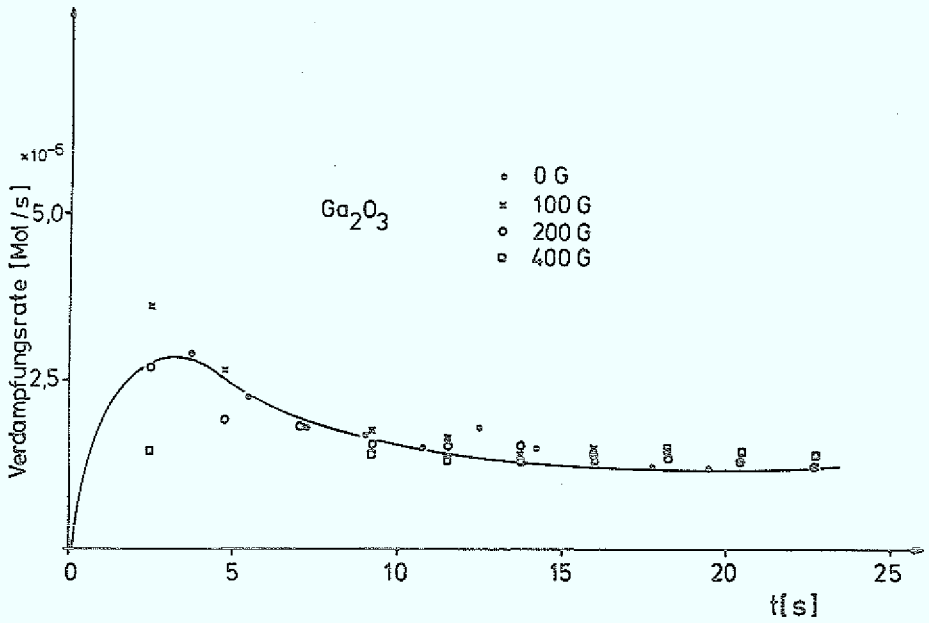
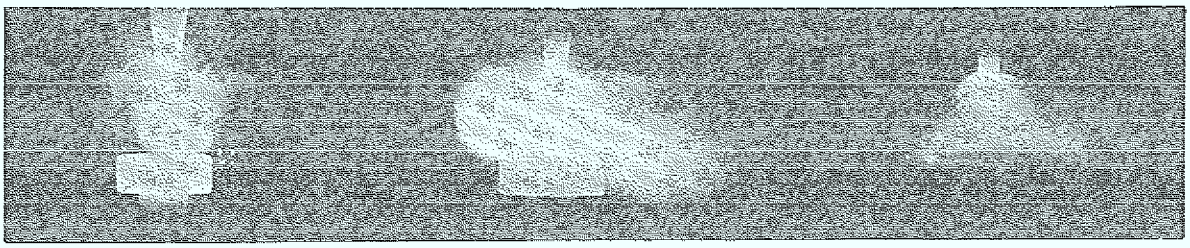


Abb. 44: Zeitlicher Verlauf der Verdampfungsrate von Ga_2O_3 in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke.

4.2 Bogenform und Bogendiagnostik bei Anwendung eines Magnetfeldes

4.2.1 Querschnittsänderung des Bogens

Wie bereits mehrfach betont, beeinflußt ein Magnetfeld die Form des Lichtbogens und dadurch, indirekt, auch das spektroskopisch wichtige Geschehen im Plasma. Bei Anwendung eines homogenen Magnetfeldes ändert sich die Bogenform von einer Kugel oder einem Zylinder infolge der Rotation und der Helixbildung zu einer Art Glockenform. In Abb. 45 ist die Bogenform, fotografiert bei verschiedenen Magnetfeldstärken, dargestellt.
Für diese Untersuchungen wurde die Anode mit Alkalielementen dotiert. Auf den Bildern sind der heiße, weiß strahlende Bogenkern und die kühleren Randzonen des Lichtbogens gut zu unterscheiden. In diesen Randzonen ist die Plasmatemperatur so niedrig, daß nur noch die leicht



0 G 100 G 400 G

Abb. 45: Änderung der Bogenform bei Anwendung homogener Magnetfelder unterschiedlicher Stärke.

anzuregenden Alkalimetalle emittieren. Diese Emission wird bei Anwendung eines Magnetfeldes vor allem im Anodenbereich noch weiter nach außen verlagert.

Ähnlich wie auf die visuell wahrnehmbare Form des Bogens hat das Magnetfeld auch einen großen Einfluß auf die Linienintensitätsverteilung. Bei Anwendung eines Magnetfeldes verschiebt sich die Zone, in der eine bestimmte Linie noch eine meßbare Intensität emittiert. Dabei ist natürlich die Feststellung der Lage der Grenze zwischen meßbarer und nicht mehr meßbarer Intensität von der Meßempfindlichkeit abhängig.

Der maximale Radius, bei dem noch Anregung einer Linie stattfindet, wurde in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei verschiedenen Elementen in drei Bogenbereichen (Kathode, Anode, Bogenmitte) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 46 dargestellt.
Im Kathodenbereich und Mittelbereich des Bogens wird für alle untersuchten Elemente dieser Radius mit steigender Magnetfeldstärke kleiner.
Im Anodenbereich wird der Radius mit wachsendem Magnetfeld größer oder bleibt im wesentlichen gleich, was mit der durch die Rotation des Bogens auftretenden Verbreiterung der Bogenform übereinstimmt, wie es auch aus den Fotografien zu ersehen ist. Unter der Annahme der Zylindersymmetrie des Lichtbogens sind die angegebenen Radien als

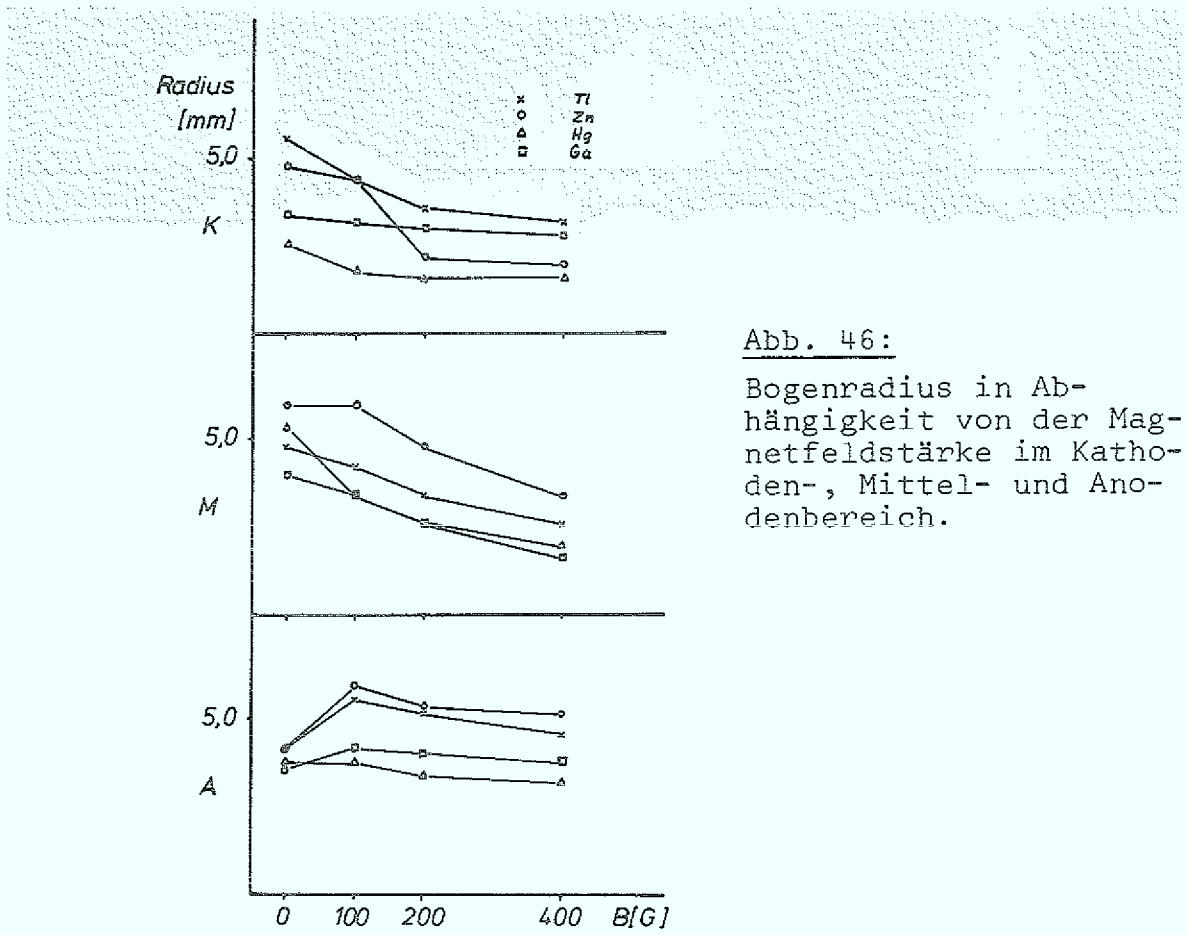


Abb. 46:
Bogenradius in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke im Kathoden-, Mittel- und Anodenbereich.

Radien der Kreise des jeweiligen Bogenquerschnitts anzusehen, auf denen eine Spektrallinie mit der meßtechnischen Emissionsdichte "Null" ausgesandt wird. Für jedes Element stellen somit die in Abb. 46 eingezeichneten Punkte bei einer bestimmten Feldstärke im Ablauf von der Kathode K über Mitte M zur Anode A gewissermaßen "Äquidensiten der Emissionsdichte 0" dar. In Abb. 47 sind diese "Null-Äquidensiten" für die vier Elemente bei den verschiedenen Feldstärken als Längsschnitt durch den Lichtbogen dargestellt.

4.2.2 Intensitätsverteilung der Na-D-Linie

Es ist nicht immer notwendig, eine Intensitätsverteilung mit Hilfe eines Spektrographen zu messen.
Für einige Elemente, vor allem die der Alkali- und Erdalkaligruppe, die starke Linien im sichtbaren Bereich

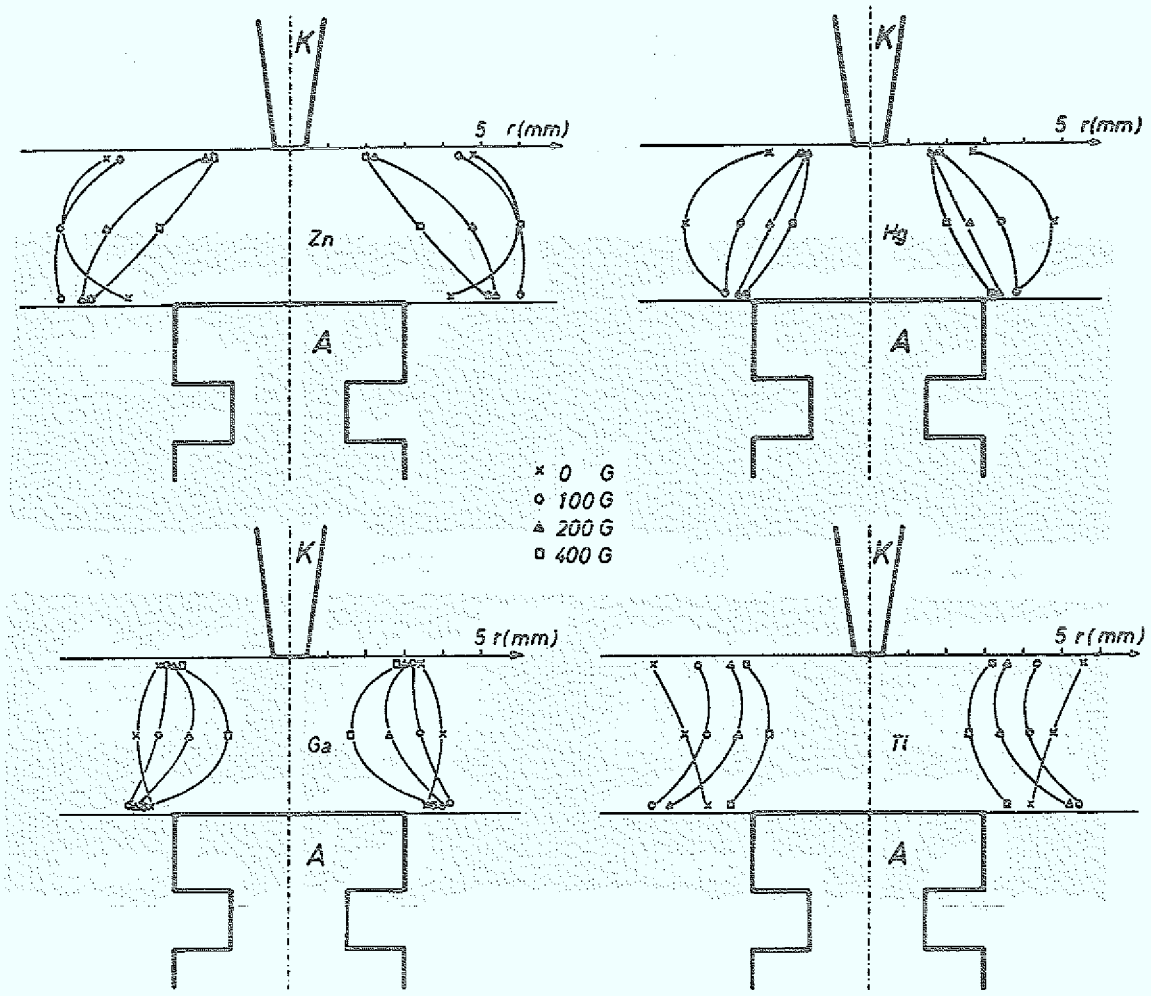


Abb. 47: Axialer Verlauf der "Null-Äquidensiten" der Elemente Zn, Hg, Ga und Tl bei verschiedenen Magnetfeldstärken.

emittieren, besteht die Möglichkeit, die Intensitätsverteilung direkt im ganzen Bogenbereich zu registrieren. Dabei wird von Interferenzfiltern, deren Transmissionskurve eine genügend kleine Halbwertsbreite hat, Gebrauch gemacht. Für die hier beschriebenen Versuche wurde das vom Bogen ausgehende Licht nach Durchgang durch das Filter mit einer automatisch arbeitenden Kamera registriert. Der Bogen wurde in Abständen von etwa o,15 s fotografiert. Beim Abbrand einer mit Natrium dotierten Anode wurde auf diese Weise der zeitliche Verlauf der Na-D-Linie untersucht.

Auffällig war bei diesen Untersuchungen, daß die Emission erst mit einer Verzögerung von etwa o,75 s beginnt. Die Emission setzt dann zuerst im Kathodenbereich ein, um sich von hier zur Anode hin auszudehnen (Abb. 48).

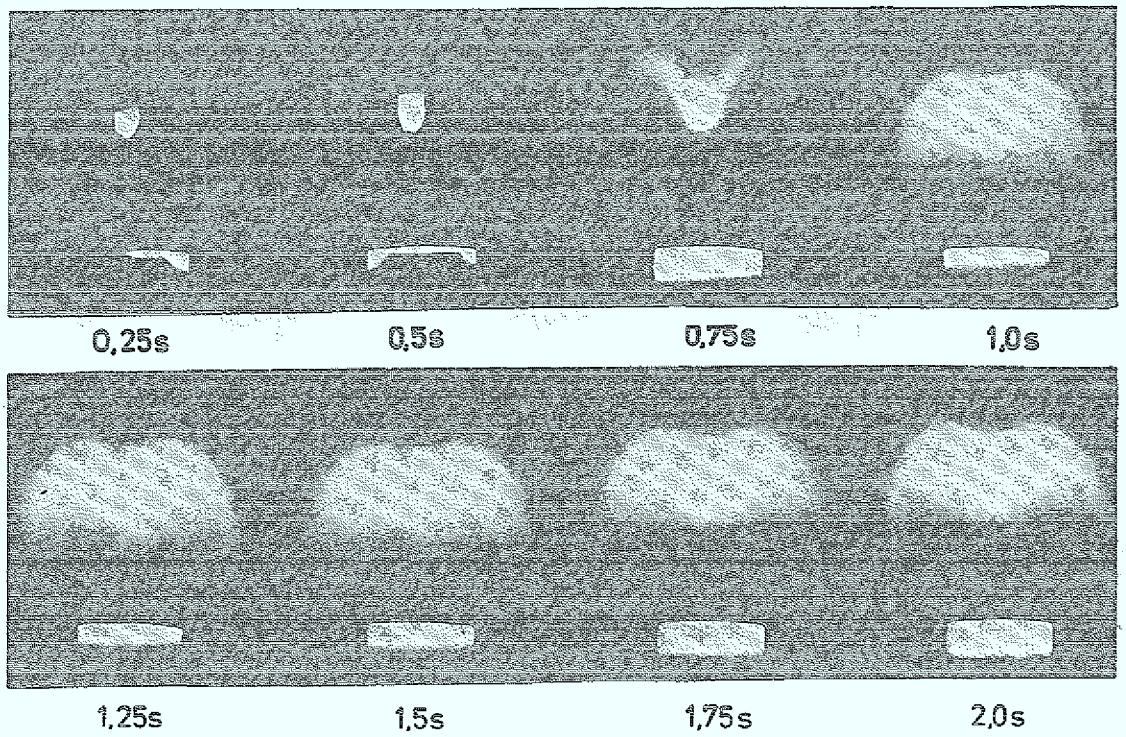


Abb. 48: Räumlich-zeitliche Änderung der emittierten Na-D-Linie.

Der Grund hierfür liegt in der niedrigen Normtemperatur der Na-D-Linie von etwa 3800 K. Bei Temperaturen um 5500 K bis 6000 K, wie sie im Lichtbogen vorherrschen, beträgt die Intensität der Na-D-Linie nur noch 5-10 % des Maximalwertes[80] (Abb. 49). Bei diesen Bogentemperaturen liegt wegen der leichten Ionisierbarkeit der größte Teil des Natriums in Ionenform vor. Diese werden zur Kathode transportiert. An der Kathode werden sie neutralisiert und aufgrund der Konvektion als Atom in die bedeutend kühleren Regionen oberhalb der Kathodenspitze und weiter von der Bogenachse weg transportiert und dort angeregt.

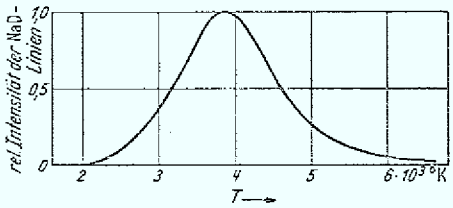


Abb. 49: Intensität der Na-D-Linie in Abhängigkeit von der Temperatur (aus 8o))

4.3 Einfluß von Ga_2O_3 auf die Linienintensität von Spurenelementen

Als Abschluß der spektroskopischen Untersuchungen mit einer Graphitmatrix sollte schließlich noch die Wirkung von Ga_2O_3 als Zusatzsubstanz auf das Nachweisvermögen von Spurenelementen geprüft werden. Da die Wirkung des Ga_2O_3 - wie eingangs gesagt - zum Teil auf Änderungen der Ionisationsgleichgewichte beruht, wurde untersucht, inwieweit dieser Einfluß von der Konzentration des Ga_2O_3 abhängt. Als Testelemente für die Analyse der Intensitätsänderungen wurden die Elemente Tl, Zn, Hg und Cu gewählt. Die Konzentration dieser Elemente in der Graphitmatrix betrug bei:
Tl: o,4 %; Zn: o,25 %; Cu: o,5 %; Hg: o,5 %.

Die gemessenen Intensitäten wurden auf die jeweiligen Intensitätswerte, die bei Abwesenheit von Galliumoxid gefunden wurden, normiert. Das Galliumoxid wurde bis zur Konzentration von 15 %, bei Tl 2o % zugesetzt (Abb. 5o). Aus dieser Abbildung ist unmittelbar ersichtlich, daß sich dabei das Thallium wesentlich anders als die drei restlichen Elemente verhält:
Für Thallium ergibt sich bei allen Ga_2O_3-Konzentrationen eine ganz erhebliche Intensitätserhöhung, während bei den anderen Elementen nur bis zu einer Konzentration von o,1 bis o,2 % Ga_2O_3 eine leichte Linienverstärkung auftritt. Bei höheren Ga_2O_3-Konzentrationen werden

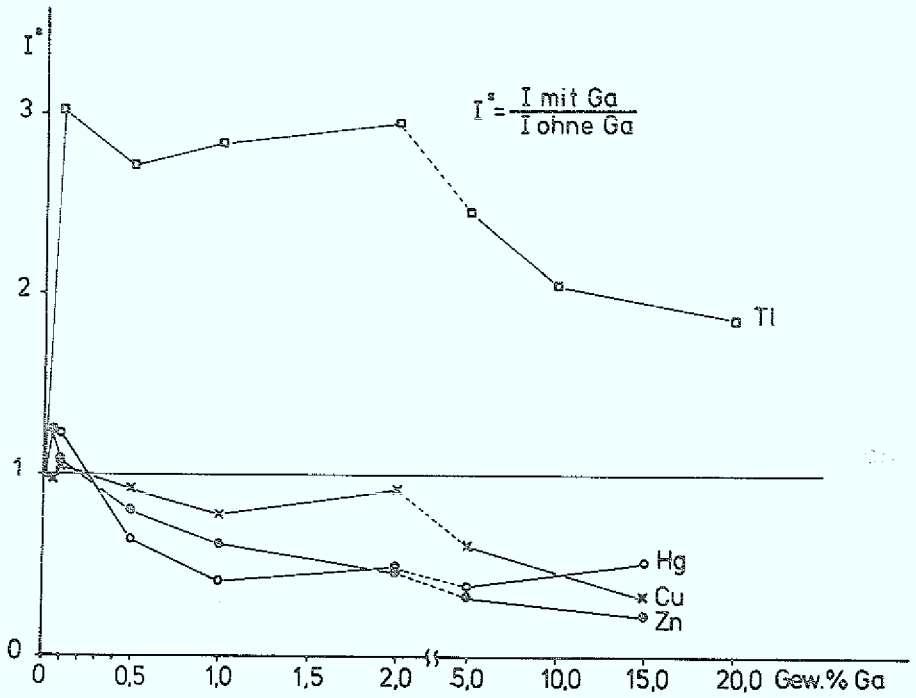


Abb. 5o: Intensitätsänderungen der Spektrallinien von Hg, Zn, Cu und Tl in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration.

Konzentration: Tl: o,4 %; Zn: o,25 %; Cu: o,5 %; Hg: o,5 %.
Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A).

dagegen die Intensitäten von Zn, Cu und Hg deutlich abgeschwächt. Allerdings wird auch die Intensitätssteigerung der Thallium-Linie oberhalb o,2 % Ga_2O_3-Zusatz geringer.

Eine Deutung dieser Vorgänge kann durch die weiter oben in Kap. 3.4 diskutierte Änderung der Ionisationsgleichgewichte gegeben werden. Zusätzlich aber tritt bei hohen Gallium-Konzentrationen eine Temperaturabsenkung auf, die z.B. bei 5 % Ga_2O_3-Zusatz bereits 8oo Grad beträgt (Abb.52). Diese Temperaturerniedrigung beeinflußt Elemente mit hohem Ionisationspotential nur wenig (Abb. 51), führt aber dennoch wegen des starken Einflusses der Temperatur in der Exponentialfunktion der Gl. 8, S. 8,

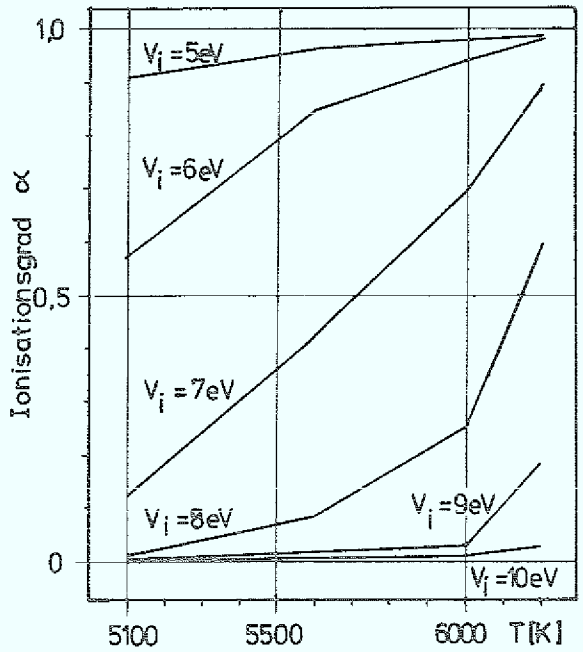


Abb. 51:

Änderung des Ionisationsgrades in Abhängigkeit von dem Ionisationspotential und der Temperatur (aus 41)

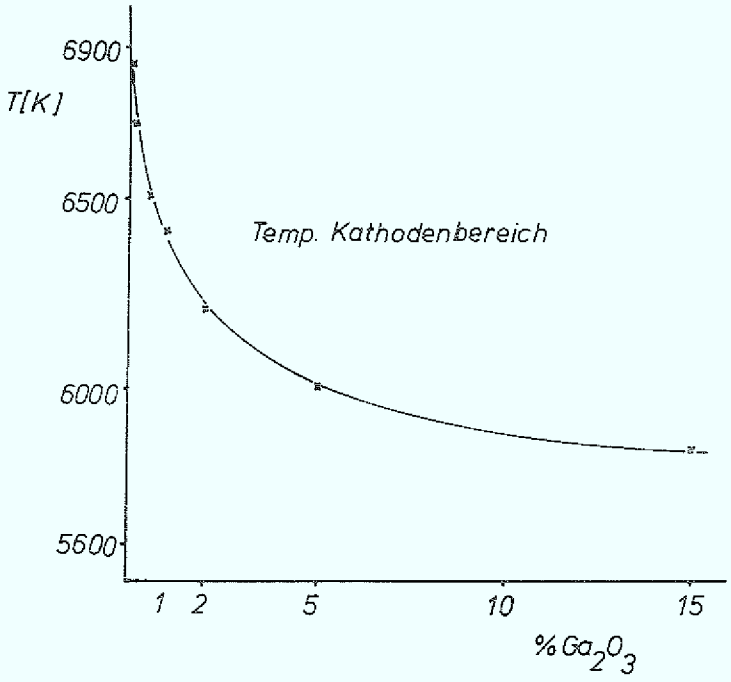


Abb. 52:

Bogentemperatur im Kathodenbereich in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration

die im wesentlichen den Anteil thermisch angeregter Atome in einem Plasma beschreibt, zu erheblichen Intensitätsänderungen.

Da die Intensitätsänderung sowohl von der Ga_2O_3-Konzentration als auch vom Ionisationspotential abhängig ist, wurde in Abb. 53 die Intensitätsänderung für verschiedene Ga_2O_3-Konzentrationen in Abhängigkeit vom Ionisationspotential der Analysenelemente aufgetragen. Diese Unter-

suchungen gestatten die Feststellung, daß zwischen dem Ionisationspotential eines Elementes einerseits und der durch Ga_2O_3-Zusatz erzeugten Intensitätsänderung andererseits für jede der geprüften Ga_2O_3-Konzentrationen ein eindeutiger Zusammenhang besteht.
Aus dem Diagramm (Abb. 53) ist zu entnehmen, daß bei Elementen mit einem Ionisationspotential unter 7 eV eine Intensitätserhöhung bis zu einem Galliumoxidgehalt von 15 % auftritt. Bei Elementen mit höherem Ionisationspotential ist der Effekt von Ga_2O_3 nur bei geringen Konzentrationen positiv, so daß in einer Graphitmatrix für die meisten Elemente die optimale Ga_2O_3-Konzentration unter etwa o,5 % liegt.

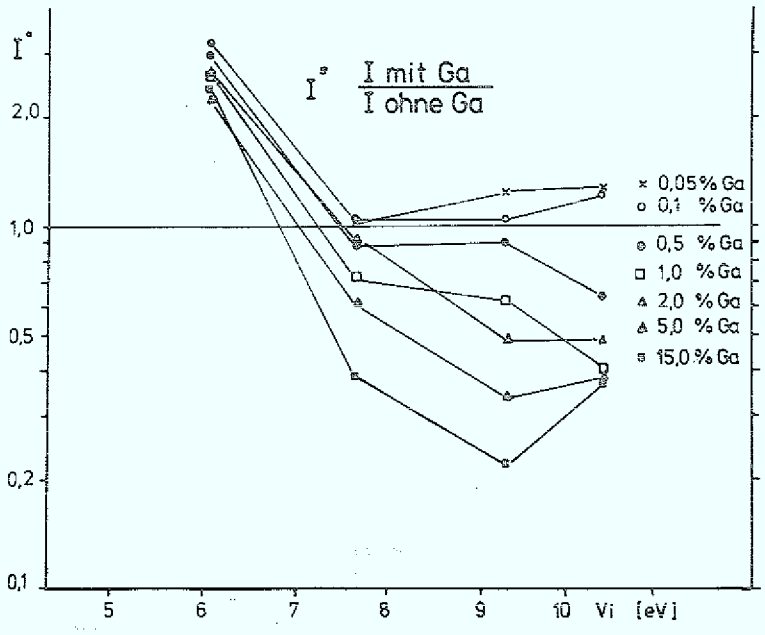


Abb. 53: Änderung der Linienintensitäten von Spurenelementen mit unterschiedlichem Ionisationspotential bei verschiedenen Gallium-Gehalten.
(Tl: o,4 %; Zn: o,25 %; Cu: o,5 %; Hg: o,5 %; Elektrodenabstand 4 mm. I = 1o A)

5. Experimentelle Durchführung und Versuchsergebnisse bei einer TiO_2-Matrix

5.1 Einfluß eines Magnetfeldes und Ga_2O_3 bzw. Teflon als Zusätze bei einer Mischung von TiO_2 und Graphit als Matrix

Gegenüber dem Einsatz einer Graphitmatrix treten bei der Verwendung von TiO_2 als Matrix bei der Emissionsspektroskopie einige Schwierigkeiten während des Abbrandes auf. Da reines TiO_2 nur eine geringe elektrische und auch eine schlechte thermische Leitfähigkeit aufweist, ist die Verdampfung aus der Anode sehr unregelmäßig und findet unter starkem Sprühen statt. Um einen besseren Abbrand zu erhalten, wurde für einen Teil der hier beschriebenen Versuche die Probensubstanz mit dem elektrisch gut leitenden Graphit vermischt. Anhand von Vorversuchen wurde festgestellt, daß das optimale Gewichtsverhältnis von TiO_2 zu Graphit (möglichst hoher TiO_2-Gehalt bei möglichst gleichmäßigem Abbrand) etwa 1:1 ist.
Bei der Analyse von Graphit wurde gefunden, daß ein Zusatz von Ga_2O_3 oder die Anwendung eines Magnetfeldes bei einigen Elementen einen günstigen Einfluß auf die Linienintensität ausüben.
Auch bei der Analyse von TiO_2 sollte deshalb untersucht werden, inwieweit Zusätze oder ein homogenes Magnetfeld ähnliche Auswirkungen auf die Linienintensität der Spurenelemente haben.
Da sich beim Graphit eine Magnetfeldstärke von 1oo G als am günstigsten erwiesen hatte, wurde auch beim Titandioxid ein Magnetfeld dieser Stärke benutzt. Als Zusatzsubstanz wurde, aus den gleichen Überlegungen heraus wie beim Graphit, Ga_2O_3 eingesetzt. Außerdem sollte aber noch, wie in Kap. 3.4 behandelt, die Wirkung von Fluor durch Zugabe von Teflon überprüft werden.

Für die Untersuchungen wurden folgende Matrixmischungen eingesetzt:

a) 5o % TiO_2 + 5o % Graphit,
b) 5o % TiO_2 + 4o % Graphit + 1o % Ga_2O_3,
c) 5o % TiO_2 + 45 % Graphit + 5 % Teflon.

In Vorversuchen wurden auch Proben mit 2 % Ga_2O_3-Gehalt untersucht, wobei aber festgestellt wurde, daß die Änderungen hinsichtlich der Linienintensität und der Plasmatemperatur so gering waren, daß sie innerhalb der Streubreite der Einzelmessungen lagen.

Im folgenden sollen daher nur die Untersuchungen mit den oben genannten drei Matrixmischungen betrachtet werden. Als Spurenelemente wurden Cu, B, Tl und Zn verwendet. Quecksilber wurde nicht eingesetzt, da zur Erzielung einer hinreichend hohen Linienintensität dieses Element in so hoher Konzentration hätte eingesetzt werden müssen, daß es zu einer erheblichen Störung des Abbrandes gekommen wäre. Die vier genannten Elemente wurden in folgenden Konzentrationen eingesetzt:

Cu: $6 \cdot 1o^{-2}$ %,
B: $8,5 \cdot 1o^{-3}$ %,
Tl: $1,7 \cdot 1o^{-3}$ %,
Zn: $3 \cdot 1o^{-1}$ %.

5.1.1 Bogenbrennspannung

Für ein gutes Analysenergebnis ist es wichtig, daß die die Verdampfung beeinflussenden Parameter während der gesamten Abbrandzeit möglichst konstant sind. Von diesen Parametern hängen mittelbar und unmittelbar in starkem Maße die Bogenstabilität, das Abbrandverhalten des Probenmaterials und die Linienintensitäten ab. Zur Untersuchung des Einflusses der Zusätze auf die Bogenstabilität wurden während des Abbrandes der TiO_2-Graphitmischungen die Bogenbrennspannungen aufgezeichnet,

die empfindlich auf Unregelmäßigkeiten im Bogenbrand reagierten. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 54 dargestellt. Dabei zeigte sich, daß ein Zusatz von 1o % Ga_2O_3 zur Probenmischung eine gleichmäßige Brennspannung mit geringen Schwankungen bewirkt und somit die Bogenstabilität günstig beeinflußt.

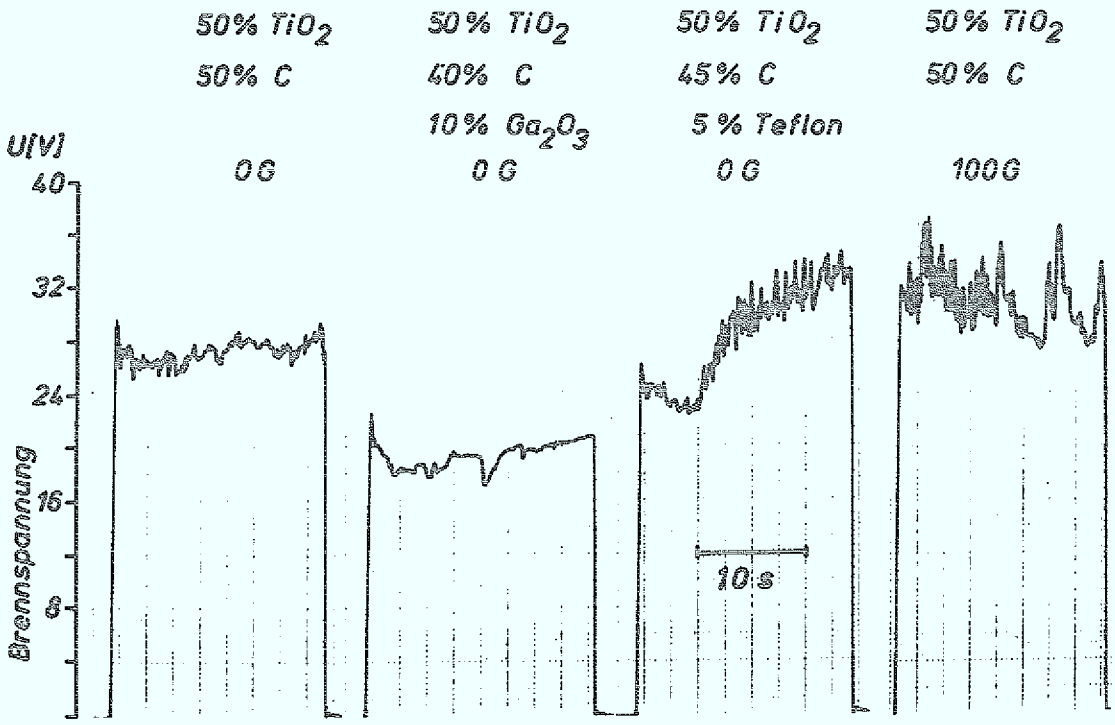


Abb. 54: Brennspannungsverlauf beim Abbrand einer TiO_2-Graphitmischung mit verschiedenen Zusätzen und bei Anwendung eines homogenen Magnetfeldes. (Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A)

Diese Eigenschaft des Galliumoxids ist, wie bei der Diskussion der Untersuchungen der Verdampfungsrate, Kap. 4.3, deutlich wurde, darauf zurückzuführen, daß Ga_2O_3 sehr gleichmäßig verdampft und dadurch die Plasmaparameter stabilisiert.

Ein Zusatz von Teflon zur Probe führte dagegen zu einer Verstärkung der Brennspannungsschwankungen. Ursache hierfür sind die bereits eingangs genannten chemischen

Reaktionen des Fluors mit dem Matrixmaterial[85]. Dabei werden größere Mengen TiF_4-Moleküle gebildet, die relativ leicht verdampfen.
Die Verdampfung findet so schnell statt, daß die normalen Plasmavorgänge und die Konvektion gestört werden und als Folge davon die Instabilität des Bogens zunimmt. Weil während des Abbrandes die verdampfbare Substanzmenge und die Fluorkonzentration in der Anode kontinuierlich abnehmen, sinkt die Verdampfungsrate mit fortschreitender Abbrandzeit, siehe etwa auch Abb. 42. Dadurch steigt der elektrische Widerstand im Bogen und demzufolge nimmt bei konstanter Stromstärke die Brennspannung mit der Abbrandzeit zu.
Ein zusätzliches Magnetfeld von 1oo G übt auf die Kontinuität des Bogenabbrandes bei allen Probenmischungen einen negativen Einfluß aus. Grundsätzlich ist die Wirkungsweise eines Magnetfeldes hier die gleiche wie in Kap. 4.2 diskutiert. Da aber der TiO_2-Bogen im Vergleich zum Kohlebogen im Plasma eine relativ hohe Konzentration schwerer Teilchen aufweist, ist der Masseverlust aus der Entladungszone durch die beim Anlegen des Magnetfeldes auftretenden Zentrifugalkräfte hier deutlich größer als beim C-Bogen. Dadurch wird das Strömungsverhalten des Bogens sehr stark gestört, was sich in starken Schwankungen der Brennspannung und in einem Flackern und Sprühen des Bogens bemerkbar macht (Abb. 55).

5.1.2 Intensität der Spektrallinien

Wie bereits mehrfach betont, üben die Zusätze zur Matrix und ein homogenes Magnetfeld verschiedene Einflüsse auf die Intensitäten der Spektrallinien aus. Um den Einfluß der Zusätze ohne Magnetfeld zu erfassen, wurden die gemessenen Linienintensitäten auf die entsprechenden Linien der Probe bezogen, bei der die Matrix ohne Zusätze vorlag. Alle Messungen wurden bei 0 G durchgeführt.

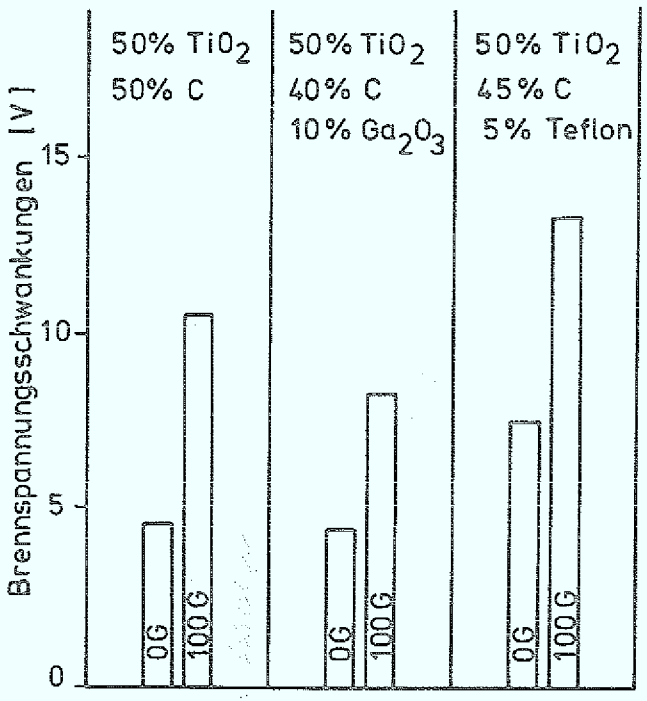


Abb. 55:
Einfluß des Magnetfeldes auf die Brennspannungsschwankungen beim Abbrand verschiedener TiO_2-Mischungen

Die Ergebnisse zeigt Abb. 56. Man sieht, daß durch den Zusatz von 1o % Ga_2O_3 die Linienintensität bei den gesuchten Spurenelementen, nämlich Cu, B, Tl und Zn merklich erhöht wird, während die Intensität der Titanlinie stark reduziert wird.

Eine Erklärung dieser Erscheinung kann die fraktionierte Destillation der verschiedenen Elemente bieten. Durch diesen Prozeß wird die Teilchendichte der Spurenelemente gegenüber der von Titan erhöht. Dieser Effekt verstärkt den Einfluß, der durch die vom Gallium hervorgerufene Temperatur- und Elektronendichteerhöhung im Plasma auf die Spektrallinien ausgeht. Die Wirkung des Galliums auf die Temperatur und die Elektronendichte alleine reicht für die Erzeugung der beobachteten Intensitätsänderungen dagegen nicht aus.
Wie ebenfalls aus Abb. 56 zu entnehmen ist, führt ein Zusatz von 5 % Teflon zu einer starken Abschwächung der Intensitäten der Emissionslinien der vier Spurenele-

mente; die Intensität der Titanlinie wird dagegen erheblich verstärkt. Dieser Effekt ist auf den sehr großen Unterschied in den Bildungswärmen der Fluoride des Titans einerseits und der Spurenelemente andererseits zurückzuführen (Tab. 3). Deshalb wird in diesem Fall bevorzugt TiF_4 verdampft.

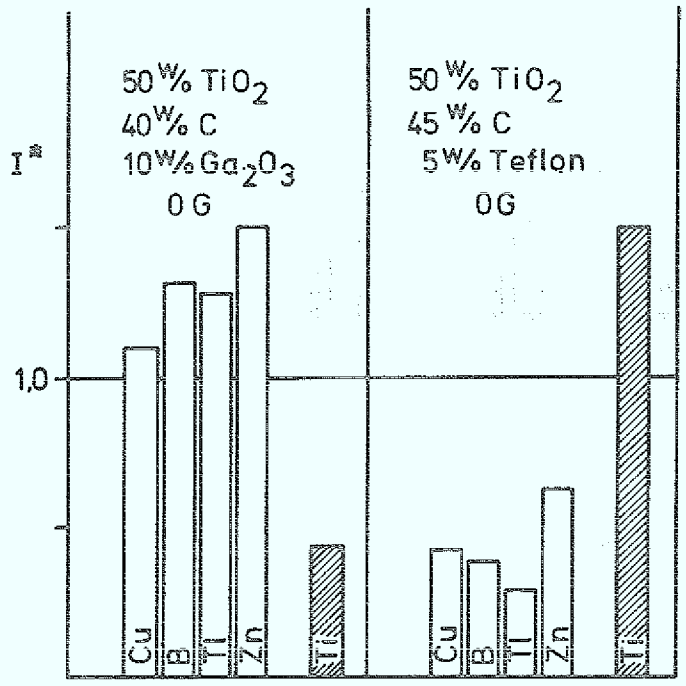


Abb. 56: Relative Intensitätsänderungen der Spurenelement- und Titanlinien bei Anwendung verschiedener Zusätze zur TiO_2-Graphitmischung.

$$I^* = \frac{\text{Intensität in der Mischung mit Zusätze}}{\text{Intensität in der Mischung 5o\% Graphit - 5o\% } TiO_2}$$

Konzentration Cu: $6.1o^{-2}$%; Tl: $1,7.1o^{-3}$%;
B: $8,5.1o^{-3}$%; Zn: o,3%
(Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A)

Um die Wirkung des Magnetfeldes auf die Linienintensitäten ohne den Einfluß der Zusätze zu erfassen, wurden für jede Mischung die Intensitäten mit und ohne Magnetfeldanwendung verglichen. Die Intensitäten bei Anwendung eines Magnetfeldes wurden normiert auf die Intensitäten

in der entsprechenden Matrix ohne Magnetfeld. Dabei ergaben sich die in Abb. 57 dargestellten relativen Intensitätsänderungen.

BF_3	- 265,4	kcal/Mol
CuF_2	- 126,9	"
TlF	- 33	"
ZnF_2	- 187,9	"
TiF_4	- 37o	"

Tab. 3: Bildungswärmen der Fluoride der untersuchten Elemente

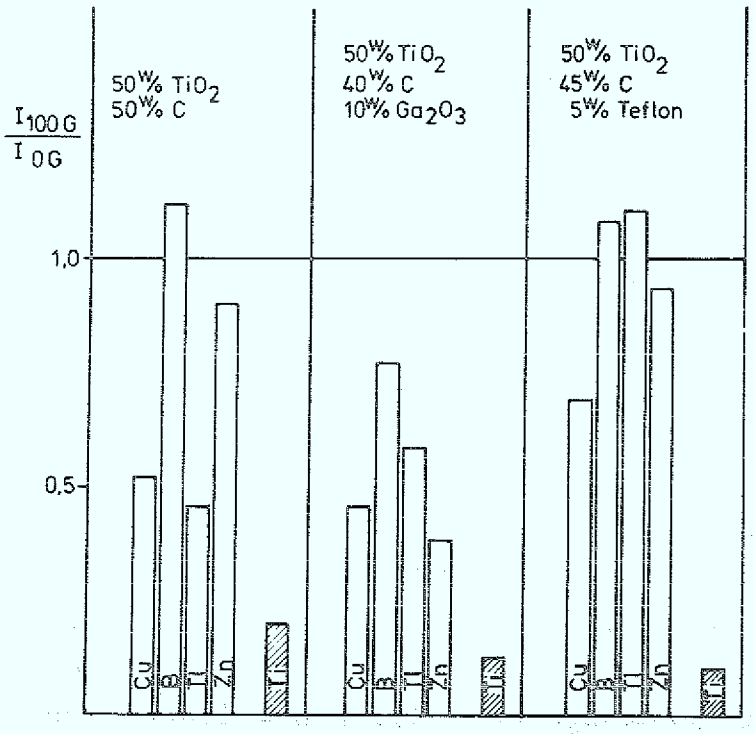


Abb. 57: Einfluß eines homogenen Magnetfeldes auf die Linienintensität von Spurenelementen und Titan in einer TiO_2-Graphit-Mischung bei Anwendung verschiedener Zusätze.

$$\frac{I_{100G}}{I_{0\,G}} = \frac{\text{Intensität in der Mischung mit Zusatz bei 100G}}{\text{Intensität in der Mischung mit Zusatz bei 0 G}}$$

Konzentration Cu: 6.10^{-2}%; B: $8,5.10^{-3}$%; Tl: $1,7\text{-}10^{-3}$%; Zn: o,3%;
(Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A)

Die Intensitäten der Spurenelemente werden hier viel weniger geschwächt als die Intensität der Titanlinien. In der Mischung mit Teflonzusatz bewirkt das Magnetfeld sogar eine relative Erhöhung einiger Spurenelementintensitäten gegenüber der gleichen Matrix bei 0 G.
Die wichtigste Auswirkung des Magnetfeldes ist hier, daß die Intensitäten der Titanlinien bis auf 1/1o ihrer Werte bei 0 G erniedrigt werden.
Bei der Analyse von TiO_2 kann also ein Magnetfeld jedenfalls dann eine sinnvolle Anwendung finden, wenn es notwendig oder wünschenswert ist, die Intensität der Linien von Titan sehr stark abzuschwächen. Allerdings wird man dann im allgemeinen auch eine, wenn auch wesentlich geringere, Abschwächung der Linien der Spurenelemente in Kauf nehmen müssen.
Schließlich wurde noch geprüft, wie sich die gleichzeitige Anwendung von Zusatzelementen und Magnetfeld auf die Analyse von TiO_2 auswirkt. Hierfür wurden, entsprechend den anderen Untersuchungen, die Linienintensitäten der Spurenelemente und von Titan unter diesen Bedingungen gemessen und auf die entsprechenden, gänzlich unbeeinflußten Linien bezogen (Abb. 58).
Wie auch hier schon anhand der Brennspannungen festgestellt wurde, übt das Magnetfeld einen ungünstigen Einfluß auf das Abbrandverhalten aus. Durch die Bogenrotation tritt ein starkes Sprühen der Anodensubstanz auf. Dadurch werden, wie Abb. 58 zeigt, die Linienintensitäten sowohl der Spurenelemente als auch des Matrixelementes deutlich abgeschwächt. Ein weiterer Grund für die Intensitätsänderungen durch die Zusätze, das Magnetfeld oder eine Kombination beider kann in der dabei eintretenden Änderung der Plasmaparameter, wie Temperatur, Elektronendichte oder Teilchendichte gesehen werden.

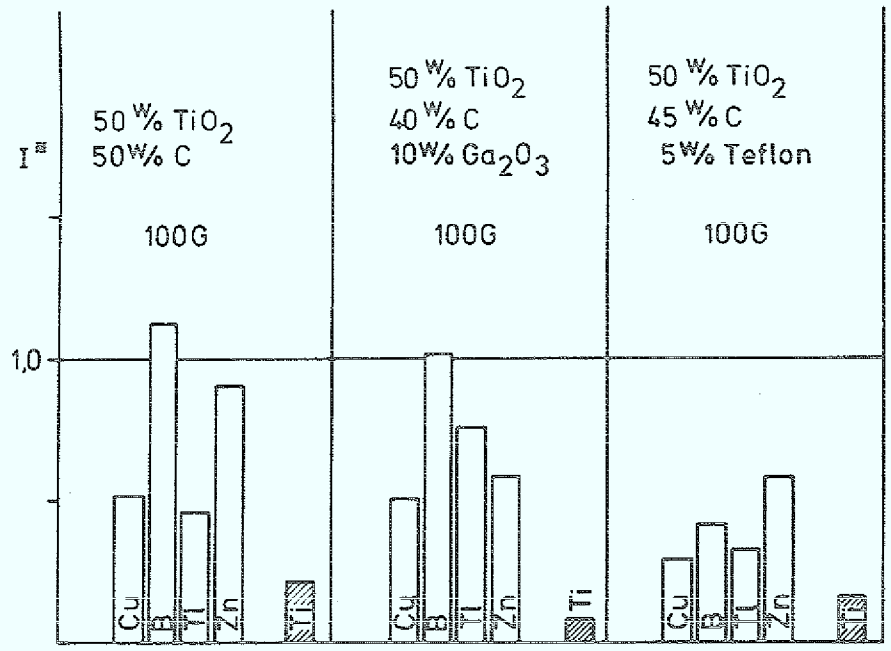


Abb. 58: Relative Intensitätsänderung der Spurenelement- und Titanlinien durch verschiedene Zusätze zur TiO_2-Graphit-Mischung bei gleichzeitiger Anwendung eines homogenen Magnetfeldes.

$$I^* = \frac{\text{Intensität in der Mischung mit Zusatz bei 1oo G}}{\text{Intensität in der Mischung 5o\% Graphit- 5o\% } TiO_2 \text{ bei 0 G}}$$

Konzentration Cu: $6.1o^{-2}$%; B: $8,5.1o^{-3}$%; Tl: $1,7.1o^{-3}$%; Zn: o,3%;
(Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A)

5.1.3 Temperatur und Elektronendruck im Bogenplasma

Um die Beeinflussung der Plasmatemperatur durch Zusätze und Magnetfeld zu prüfen, mußten entsprechende Messungen durchgeführt werden. Allerdings war hier die weiter oben bereits beschriebene Zweilinienmethode nicht anwendbar, da eine der erforderlichen zwei Linien durch eine starke Titanlinie überdeckt war.
Um dennoch eine Temperaturmessung vornehmen zu können, wurde von der Einlinienmethode unter Benutzung von Titan II-Linien Gebrauch gemacht. Die Intensität einer Linie ist, wie in Kap. 2.1 erläutert wurde, mit der folgenden Formel zu erfassen:

$$I_{at} = gA.\nu.n\,\frac{1}{Z}.(1-\alpha)\,.\,\exp\,(-E_a/kT) \qquad (31)$$

$$I_{ion} = gA.\nu.n\frac{1}{Z}\,.\,\alpha\,.\exp\,(-E_a/kT) \qquad (32)$$

Hieraus ergibt sich, daß $\ln \frac{I}{g\ A \cdot \nu}$ proportional zu E_a ist.

Der Zusammenhang zwischen $\ln \frac{I}{g\ A \cdot \nu}$ und E_a ist also linear, die Steigung der entsprechenden Geraden ist $-1/kT$.

Für mehrere Titanlinien wurden die Werte $\ln \frac{I}{g\ A \cdot \nu}$ berechnet und gegen das Anregungspotential aufgetragen (Abb. 59). Die benötigten gA-Werte wurden dem NBS-Tabellenwerk von Corliss und Bozman[86] entnommen.
Aus den Steigungen der so ermittelten Geraden wurden die Temperaturen berechnet. Diese sind in Tab. 4 zusammengestellt.

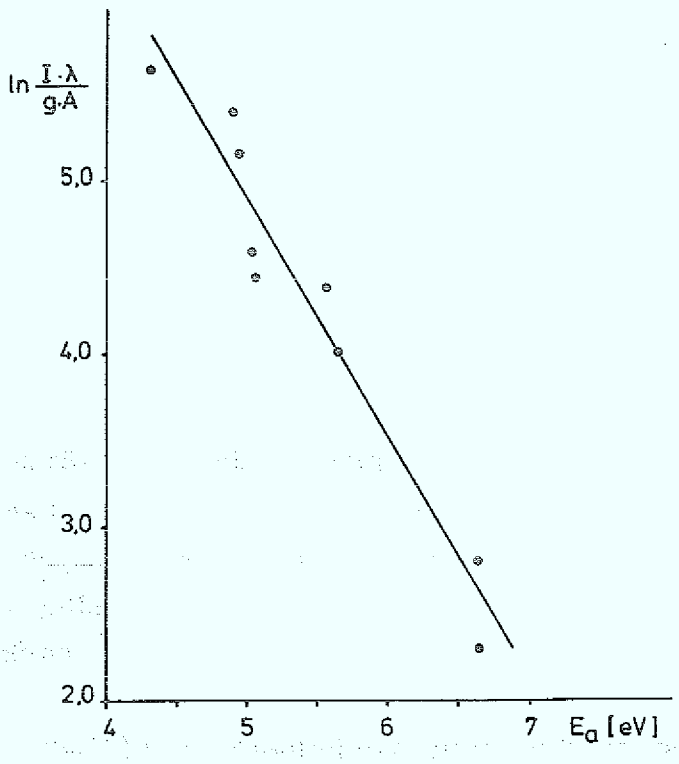


Abb. 59:
Temperaturbestimmung nach der Einlinienmethode aus den Intensitätswerten von Titanionenlinien

	5o%C - 5o%TiO_2	4o%C - 5o%TiO_2 1o% Ga_2O_3	45%C - 5o%TiO_2 5 % Teflon
0 G	5925 K	545o K	59oo K
1oo G	6245 K	56oo K	553o K

Tab. 4: Temperaturen eines TiO_2-Plasmas bei Anwendung von Zusätzen und einem homogenen Magnetfeld

Ähnlich wie beim Graphit erhöht auch hier ein Magnetfeld mit 1oo G die Plasmatemperatur, außer bei der teflonhaltigen Mischung; hier wird durch eine erhöhte Anodentemperatur (höhere Leistungsaufnahme bei Magnetfeld) die Verdampfung von Fluoriden aus der Anode erhöht, wodurch eine Kühlung des Bogens verursacht wird. Ein Zusatz von Ga_2O_3 führt durch Erhöhung der Leitfähigkeit des Plasmas zur Erniedrigung der Plasmatemperatur um etwa 5oo Grad. Als Folge der Temperaturabhängigkeit des Boltzmann-Koeffizienten und des Ionisationsgrades hat diese Temperaturänderung direkten Einfluß auf die Linienintensität, so daß sich deren Änderung dadurch zum Teil erklären läßt.

Wie bereits mehrfach bemerkt wurde, können Zusatzelemente nicht nur positive, sondern auch negative Einflüsse auf die Nachweisbarkeit von Spurenelementen ausüben. Dadurch kann es notwendig werden, die Plasmaparameter, z.B. die Elektronendichte ohne Zuhilfenahme solcher Beimischungen zur Grundsubstanz zu bestimmen. Im vorliegenden Fall wurde dementsprechend versucht, die Elektronendichte mit Hilfe von Titanlinien zu messen.

Um eine geeignete Kombination einer Titan I- mit einer Titan II-Linie zu finden, wurde zunächst die Elektronendichte mit Emissionslinien von Magnesium gemessen, das in einer Titanmatrix gelöst war. Mit Hilfe der nachfolgenden Gl. 34 wurden dann die Meßergebnisse mit den entsprechenden Resultaten mehrerer Titan I/Titan II-Linienpaare verglichen.

$$\log(p_e) = -\log \frac{I^+}{I} - \log \frac{gA\nu^+}{gA\nu} - \frac{5040}{T}\cdot(V_i + V_a{}^+ - V_a) - \frac{5}{2}\log T - 6{,}18 \qquad (34)$$

Die benötigten gA-Werte wurden der Literatur (86) entnommen.
Dabei ergab sich, daß aus mehr als 60 Titan II - Titan I Linienkombinationen die beiden Linien Ti I 2657,2 Å und Ti II 2716,25 Å den gleichen Elektronendruck ergaben wie die Mg-Linien.
Für die Grundmischung mit 50 % TiO_2 und 50 % C betrug der Elektronendruck mit und ohne Anwendung eines Magnetfeldes:

$$0\ G: \quad p_e = 5{,}13 \cdot 10^{15} \quad (cm^{-1})$$

$$100\ G: \quad p_e = 5{,}65 \cdot 10^{15} \quad (cm^{-1})$$

5.1.4 Teilchendichte im Bogenplasma

Die Boltzmann-Gleichung, die die Linienintensität beschreibt (Gl. 34), enthält die drei Parameter Ionisationsgrad, Bogentemperatur und Teilchendichte, die einen starken Einfluß auf die Linienintensität haben:

$$I = \frac{1}{Z} \cdot g \cdot A \cdot \nu \cdot n \cdot (1-\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \qquad (34)$$

Dabei ist der Ionisationsgrad seinerseits von Temperatur und Elektronendichte abhängig.
Eine Intensitätsänderung einer Linie kann nun aufgrund von Änderungen eines oder mehrerer dieser Parameter zustande kommen. Bei Kenntnis der Änderung der Intensität, der Temperatur und des Elektronendruckes kann man anhand von Gl. 34 die Änderung der Teilchendichte n wie folgt berechnen:
Die Linienintensitäten lassen sich für zwei verschiedene Abbrandbedingungen in folgender Weise darstellen:

$$I_A = \frac{gA\nu}{Z} \cdot n_A \cdot (1-\alpha_A) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)_A \qquad (35)$$

$$I_B = \frac{gA\nu}{Z} \cdot n_B \cdot \underbrace{(1-\alpha_B) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)_B}_{F} \qquad (36)$$

Die relative Intensitätsänderung I_A/I_B kann direkt gemessen werden. Durch Messung der Temperatur und der Elektronendichte in beiden Spektren läßt sich die Änderung im Faktor $F=(1-\alpha) \cdot \exp(-E_a/kT)$ berechnen.
Die Intensitätsänderung I_A/I_B kann dann gemäß Gl. 37 dargestellt werden:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\frac{gAv}{Z}}{\frac{gAv}{Z}} \cdot \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{F_A}{F_B} = \frac{N_A \cdot F_A}{N_B \cdot F_B} \qquad (37)$$

Aus den Intensitätsänderungen wird bei Kenntnis der Änderung des Faktors F_A/F_B die Änderung der Teilchendichten N_A/N_B berechnet.

Auf diese Weise wurden die Teilchendichteänderungen aufgrund von Zusätzen berechnet (Abb. 6o).

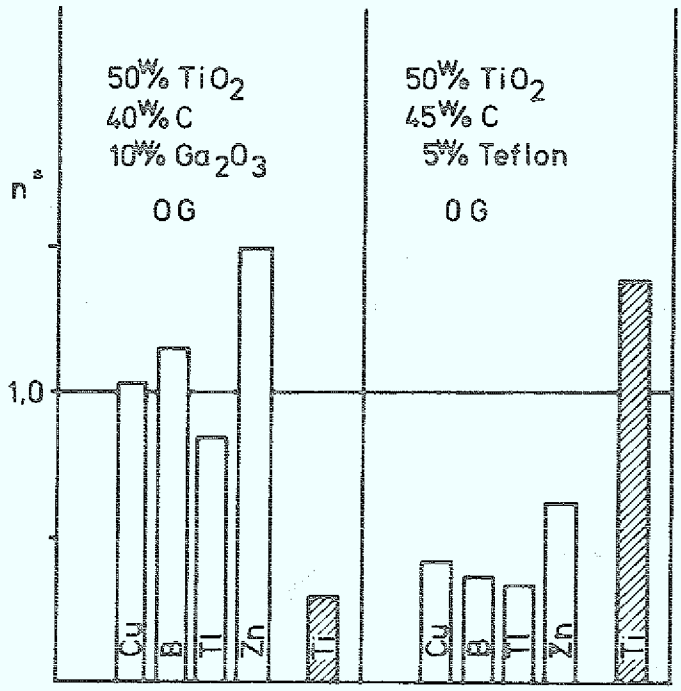


Abb. 6o: Änderungen der relativen Teilchendichten von Spurenelementen und Titan bei Anwendung verschiedener Zusätze zur TiO_2-Graphit-Mischung

$$n^* = \frac{\text{Teilchendichte in der Mischung mit Zusätzen}}{\text{Teilchendichte in der Mischung 5o\% Graphit-5o\% } TiO_2}$$

Konzentration Cu: $6.1o^{-2}$%; B: $8,5.1o^{-3}$%; Tl: $1,7.1o^{-3}$%; Zn: o,3%;
(Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A)

Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß der positive Einfluß des Ga_2O_3 nicht nur auf eine Änderung der Temperatur und der Elektronendichte zurückzuführen ist, sondern auch auf eine relative Teilchendichteerhöhung im Plasma. In diesem Fall begünstigt das Ga_2O_3 anscheinend die fraktionierte Destillation der Spurenelemente, so daß diese im Vergleich zum Matrixelement bevorzugt verdampfen. Ein Zusatz von Teflon bewirkt den entgegengesetzten Effekt. Infolge Erhöhung des Titananteils im Plasma findet eine deutliche Verminderung der Teilchendichten von Spurenelementen statt. Während des Abbrandes reagiert das Teflon in der Anode bevorzugt mit dem Titandioxid aufgrund der sehr hohen Bildungswärme des TiF_4 (Tab. 3). Hinzu kommt noch der hohe Titangehalt. Hierdurch wird die Verdampfung des Titans gegenüber der der Spurenelemente begünstigt, und die relative Teilchendichte der Spurenelemente im Plasma wird notwendigerweise reduziert.

Um die Wirkung des Magnetfeldes ohne den Einfluß der Zusätze auf die Teilchendichte zu untersuchen, wurden die Teilchendichteänderungen mit und ohne Magnetfeld für jede einzelne Mischung berechnet (Abb. 61).

Aus Abb. 61 ist ersichtlich, daß auch hier Intensitätsänderungen nicht allein die Folge von Elektronendichte- und Temperaturänderungen sind, sondern ebenfalls von grossen Änderungen der Teilchendichten herrühren, die besonders auffällig in der Matrix mit Teflonzusatz auftreten. Der Grund für die starke Erniedrigung der Titankonzentration gegenüber der Spurenelementkonzentration könnte darin liegen, daß die Spurenelemente hauptsächlich als Atome im Plasma vorliegen und das Titan in Form der Moleküle TiO und TiF_4 in das Plasma gelangt, aus denen erst anschließend das Titan als Atom abgespalten wird.

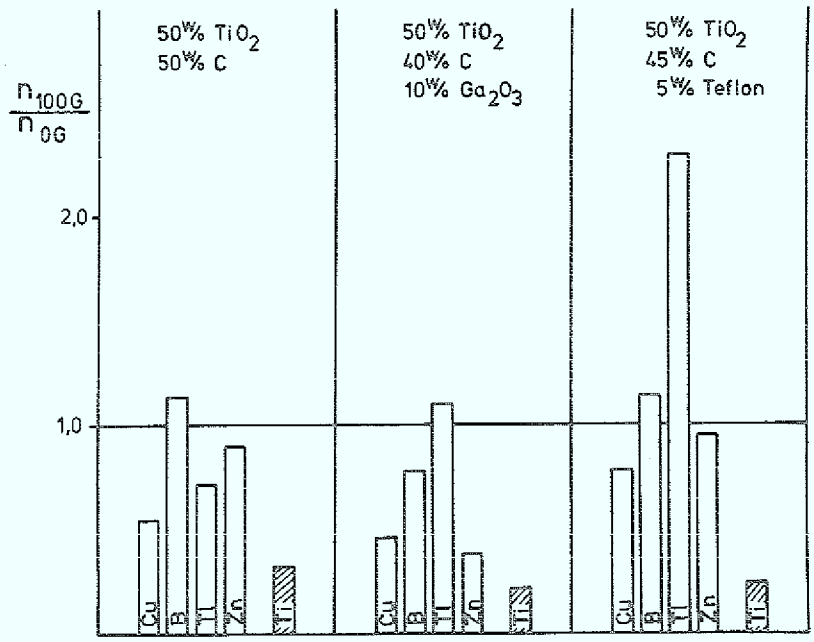


Abb. 61: Einfluß eines homogenen Magnetfeldes auf die relative Teilchendichte von Spurenelementen und Titan in einer TiO_2-Graphit-Mischung bei Anwendung verschiedener Zusätze.

$$\frac{n_{100G}}{n_{0G}} = \frac{\text{Teilchendichte in der Mischung mit Zusatz bei 100G}}{\text{Teilchendichte in der Mischung mit Zusatz bei 0 G}}$$

Konzentration Cu: 6.10^{-2}%; B: $8,5.10^{-3}$%; Tl: $1,7.10^{-3}$%; Zn: 0,3%;
(Elektrodenabstand 4 mm; I = 10 A)

Die Plasmarotation hat für diese relativ großen, schweren und ungeladenen Moleküle zur Folge, daß sie aus dem Bogen heraustransportiert werden, was einer Verarmung von Titan im Plasma gleichkommt.

Der Einfluß einer Kombination von Zusatzsubstanzen und einem Magnetfeld wurde schließlich ermittelt, indem die Teilchendichten im Plasma einer bestimmten Mischung bei Anwendung von Zusätzen und Magnetfeld mit den entsprechenden Teilchendichten bei einer Matrix ohne Zusatz und ohne Magnetfeld verglichen wurden.

Wie das Ergebnis in Abb. 62 zeigt, werden die Teilchendichten fast aller untersuchten Spurenelemente durch die Anwendung des Magnetfeldes reduziert. Eine Ausnahme bildet nur das Bor, obwohl die Teilchendichtezunahme auch hier nur minimal ist.

Sogar der günstige Einfluß von Ga_2O_3 wird durch das Magnetfeld verhindert. Der Grund dafür liegt in dem schlechten Abbrandverhalten und der verringerten Bogenstabilität bei Anwesenheit des Magnetfeldes. Als Vorteil des Magnetfeldes kann allerdings die Tatsache betrachtet werden, daß die Teilchendichte des Titans im Vergleich zu der der Spurenelemente stärker herabgesetzt wird.

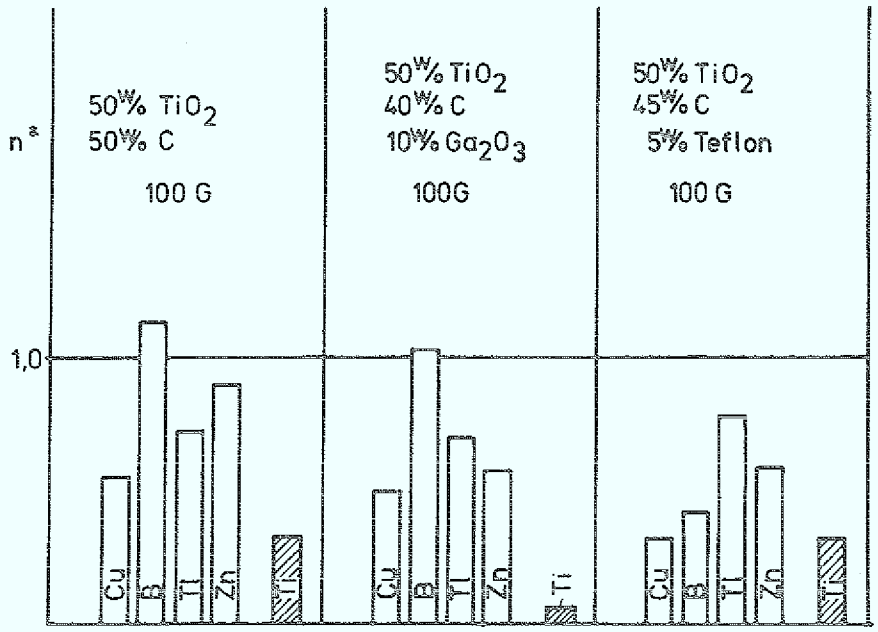


Abb. 62: Relative Änderung der Teilchendichte von Spurenelementen und Titan bei Anwendung verschiedener Zusätze zur TiO_2-Graphit-Mischung und gleichzeitig angelegtem homogenem Magnetfeld.

$$n^* = \frac{\text{Teilchendichte in der Mischung mit Zusatz bei 100G}}{\text{Teilchendichte in der Mischung 50\% } TiO_2 \text{ - 50\% Graphit bei 0G}}$$

Konzentration Cu: 6.10^{-2}%; B: $8,5.10^{-3}$%; Tl: $1,7.10^{-3}$%; Zn: 0,3%;
(Elektrodenabstand 4 mm; I = 10 A)

5.2 Verwendung einer reinen TiO_2-Matrix

Bei den bisher besprochenen Untersuchungen an Mischungen von TiO_2 und Graphit ist es möglich, daß eine Beeinflussung der Ergebnisse durch den Graphitanteil in der Probe erfolgte.
Obwohl das Abbrandverhalten von reinem TiO_2 oder TiO_2 mit Zusätzen schlechter ist als das der Mischungen mit Graphit, wurde versucht, auch in diesem Fall den Einfluß von Zusätzen auf die Linienintensitäten zu messen. Neben dem reinen TiO_2 wurden folgende Mischungen verwendet:

90 % TiO_2 + 10 % Ga_2O_3
95 % TiO_2 + 5 % Teflon
90 % TiO_2 + 10 % $(NH_4)_3 GaF_6$

Als Spurenelemente wurden folgende Elemente in Form ihrer Oxide eingesetzt:

CuO : 0,05 %
B_2O_3 : 0,01 %
ZnO : 0,25 %
Fe_2O_3 : 0,1 %
MnO_2 : 0,1 %
Al_2O_3 : 0,1 %
MgO : 0,01 %
SiO_2 : 0,1 %

Durch einen sehr unregelmäßigen Abbrand und ein starkes Sprühen sind Proben, die größtenteils aus TiO_2 bestehen, nicht geeignet, um Linienintensitäten von Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen zu vergleichen. Da aber die Abbrandbedingungen für alle Elemente in gleichartigen Proben gleich sind und auch das Sprühen sich auf alle Elemente in gleicher Weise auswirkt, können wenigstens die Linienintensitätsverteilungen der Spurenelemente jeder Probenart für sich verglichen werden.

Für die Spurenelemente Zn, Cu, Mn, Fe, Al, Si, B und das Matrixelement Ti wurden bei TiO_2-Proben mit verschiedenen Zusätzen die axialen Verteilungen der Linienintensitäten gemessen. Diese Spurenelemente wurden deshalb untersucht, weil sie im technischen TiO_2 vorliegen können.
In Abb. 63 sind die Ergebnisse dieser Messungen bei einer reinen TiO_2-Matrix dargestellt.Dabei sind alle Intensitätswerte auf die entsprechenden Intensitäten vor der Kathode normiert
Nach der Lage der Intensitätsmaxima lassen sich die Elemente hier in zwei Gruppen aufteilen:

- erstens die Elemente Zn, Cu, Mg und Fe, die ein deutliches Maximum vor der Kathode haben, und
- zweitens die Elemente Al, Si, Ti und Mn, deren Maxima vor der Anode liegen oder deren Intensitäten eine relativ gleichmäßige Verteilung aufweisen.

Die Elemente der zweiten Gruppe, deren Intensitätsverteilungen also eine Ähnlichkeit mit der von Titan aufweisen, zeigen auch in ihren sonstigen Eigenschaften eine Übereinstimmung mit dem Element Ti.

Entsprechende Messungen wurden zur Analyse einer Matrix aus TiO_2 mit 5 % Teflon ausgeführt. Es wurden dabei die gleichen Spurenelemente eingesetzt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 64. Abgesehen von Bor, das eine deutliche Intensitätssteigerung im Anodenbereich erfährt, verhalten sich die Elemente ähnlich wie bei einer reinen TiO_2-Matrix. Die Elemente B, Al, Si und Ti werden wieder bevorzugt vor der Anode angeregt oder zeigen eine ziemlich gleichmäßige Anregungsverteilung. Die Elemente Ga, Zn, Cu, Mn, Mg und Ti haben ihre stärkste Anregung im Kathodengebiet.
Wird als Matrix eine Mischung aus 9o % TiO_2 und 1o % Ga_2O_3 eingesetzt, liegen die Anregungsmaxima aller Spurenelemente außer Gallium und Magnesium im Anodenbereich. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die hier untersuchten Spurenelemente in ihrem Anregungsverhalten dem Titan ähnlicher als dem Gallium sind (Abb. 65).

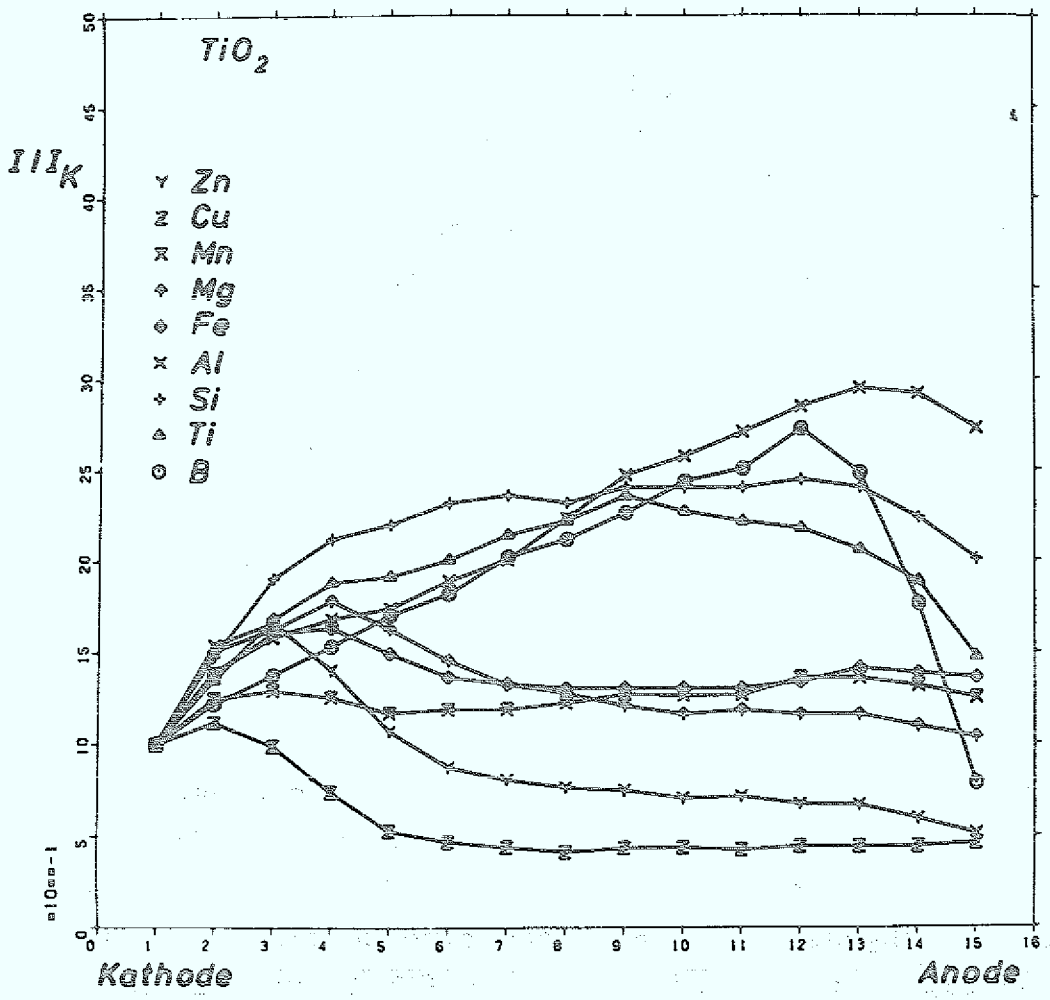


Abb. 63: Axiale Verteilung der Linienintensitäten in TiO_2 mit folgenden Spurenelement-Konzentrationen:

ZnO	:	o,25 %
CuO	:	o,o5 %
MnO_2	:	o,1 %
MgO	:	o,o1 %
Fe_2O_3	:	o,1 %
Al_2O_3	:	o,1 %
SiO_2	:	o,1 %
B_2O_3	:	o,o1 %

(Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A)

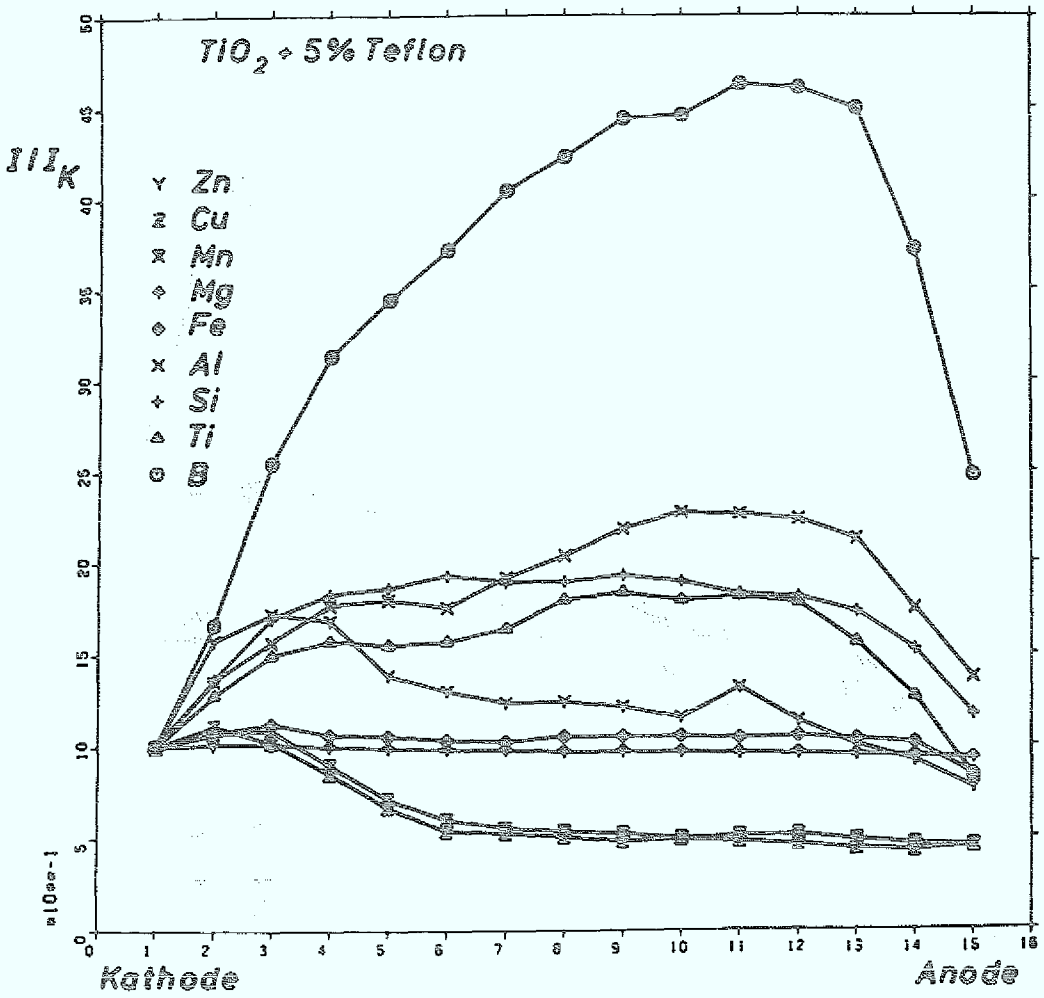


Abb. 64: Axiale Verteilung der Linienintensitäten in einer Mischung aus 95 % TiO_2 und 5 % Teflon mit folgenden Spurenelement-Konzentrationen:

ZnO	:	o,25 %
CuO	:	o,o5 %
MnO_2	:	o,1 %
MgO	:	o,o1 %
Fe_2O_3	:	o,1 %
Al_2O_3	:	o,1 %
SiO_2	:	o,1 %
B_2O_3	:	o,o1 %

(Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A)

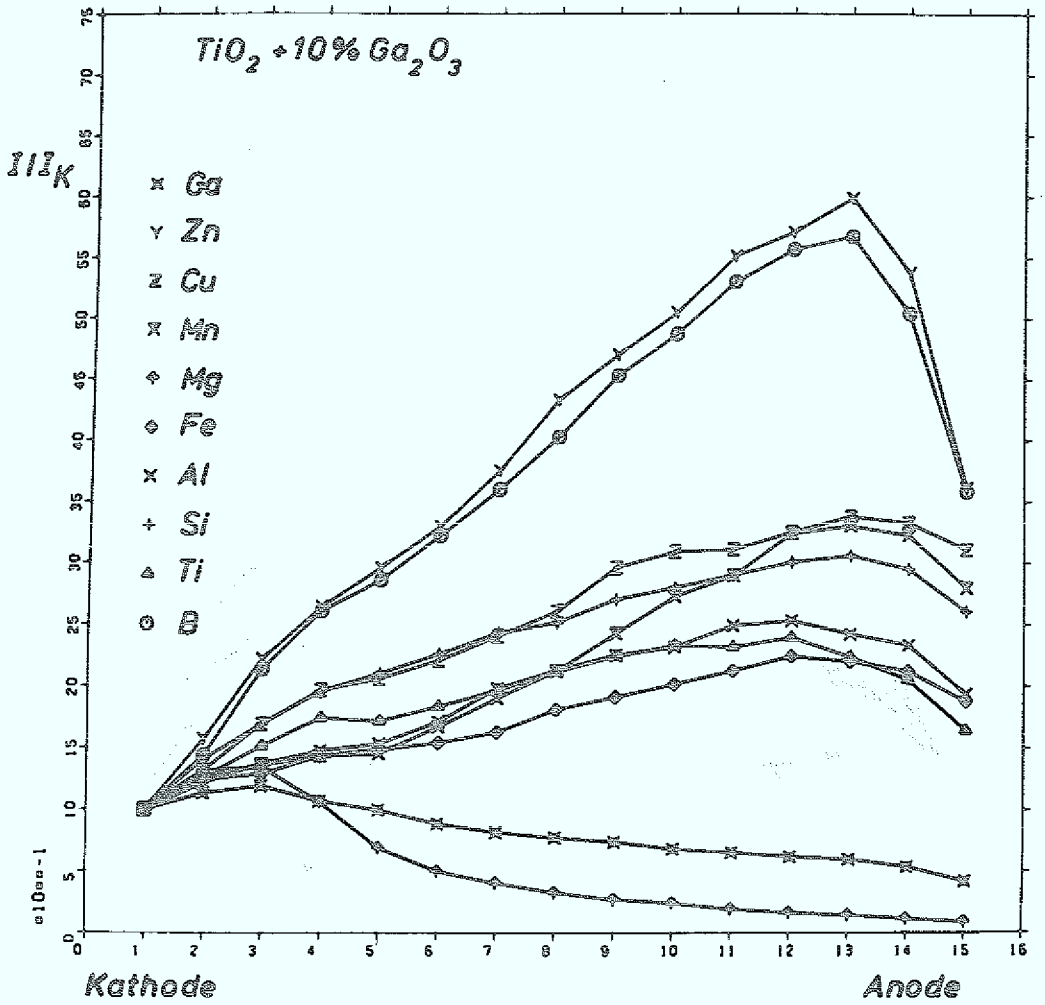


Abb. 65: Axiale Verteilung der Linienintensitäten in einer Mischung aus 9o % TiO_2 + 1o % Ga_2O_3 mit folgenden Spurenelement-Konzentrationen:

ZnO	:	o,25 %
CuO	:	o,o5 %
MnO_2	:	o,1 %
MgO	:	o,o1 %
Fe_2O_3	:	o,1 %
Al_2O_3	:	o,1 %
SiO_2	:	o,1 %
B_2O_3	:	o,o1 %

(Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A)

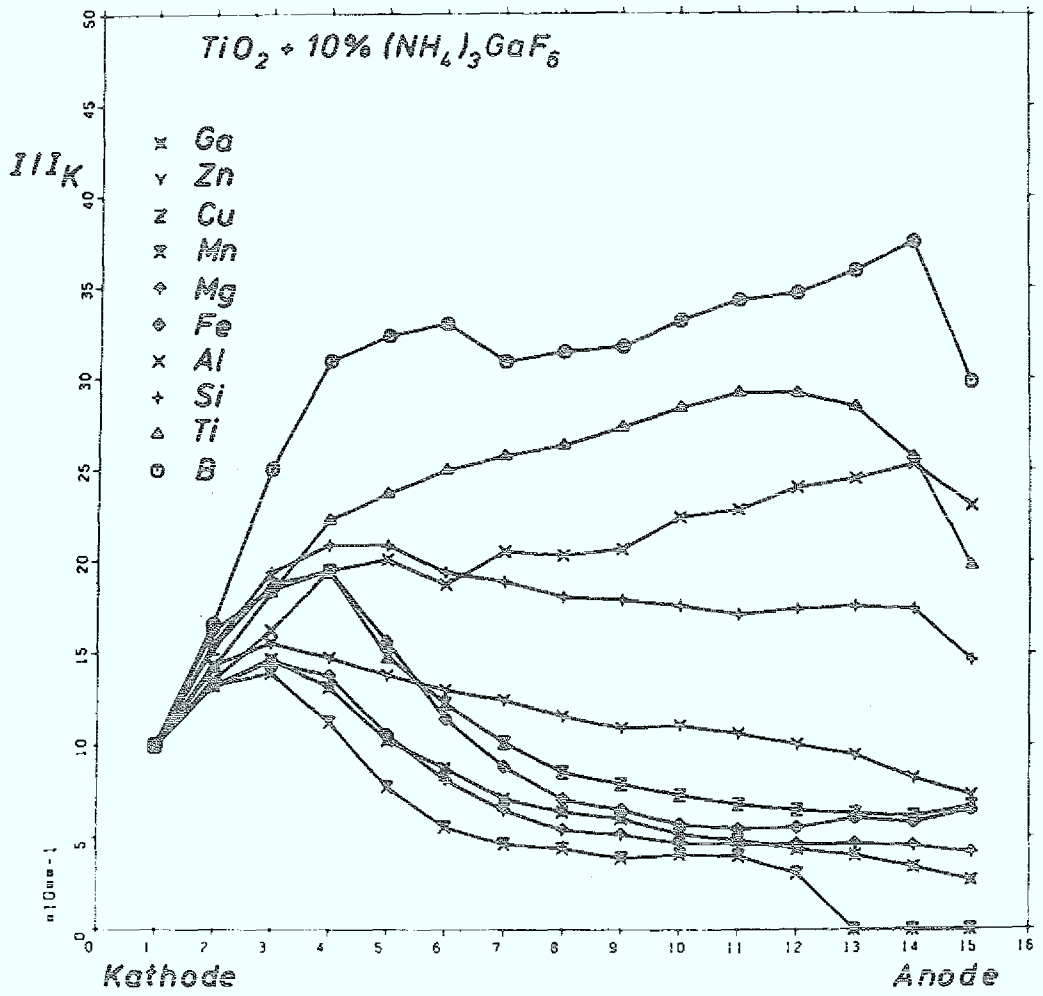


Abb. 66: Axiale Verteilung der Linienintensitäten in einer Mischung aus 9o % TiO_2 und 1o % $(NH_4)_3GaF_6$ mit folgenden Spurenelement-Konzentrationen:

ZnO	:	o,25 %
CuO	:	o,o5 %
MnO_2	:	o,1 %
MgO	:	o,o1 %
Fe_2O_3	:	o,1 %
Al_2O_3	:	o,1 %
SiO_2	:	o,1 %
B_2O_3	:	o,o1 %

(Elektrodenabstand 4 mm; I = 1o A)

Die Ergebnisse der gleichen Messungen bei der Matrix, die aus 9o % TiO_2 und 1o % $(NH_4)_3$ GaF_6 besteht, bei der also ein gleichzeitiger Einfluß von Gallium und Fluor vorliegt, sind in Abb. 66 dargestellt. Die Intensitätsverteilung ist jetzt wieder der bei einer reinen TiO_2-Matrix ähnlich geworden. Wieder sind beide Gruppen der Spurenelemente zu bemerken, wobei die Trennung ausgeprägter ist als bei der reinen TiO_2-Matrix oder der (TiO_2 + Teflon)-Matrix.
Sowohl der Zusatz von Galliumoxid als auch der von $(NH_4)_3$-GaF_6 ergeben integral eine deutliche Intensitätserhöhung der Linien einiger Spurenelemente gegenüber der reinen TiO_2-Matrix. Wichtiger als diese Intensitätserhöhung ist aber das Auftreten zweier Elementgruppen. Bei einer eventuellen Überlagerung zweier Linien kann ein Nachweis vielleicht doch noch dadurch durchführbar sein, daß eine Linie im Kathodenbereich, die andere im Anodenbereich gemessen wird.

6. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, einen Beitrag zur Verbesserung des Nachweisvermögens von Spurenelementen in einer Graphit- und einer TiO_2-Matrix durch die Anwendung geeigneter Zusätze und eines homogenen Magnetfeldes zu liefern. Verbesserungen des Nachweisvermögens können auf mehreren Wegen erzielt werden, und zwar durch:

a) Erhöhung der Verdampfungsrate der Spurenelemente;
b) günstige Beeinflussung der Plasmaparameter Temperatur und Elektronendruck;
c) Vergrößerung des Verhältnisses der Linienintensität der Spurenelemente zu der des Matrixelements; und schließlich
d) räumliche Trennung der Anregungsmaxima für Linien der Spurenelemente und des Matrixelementes.

Grund für die Anwendung eines homogenen Magnetfeldes oder eines Zusatzes ist es also, einen oder mehrere der oben genannten Effekte bei der Analyse des zu untersuchenden Probenmaterials zu erzielen.

In dieser Arbeit wurden bei der Graphitanalyse folgende Methoden zur Verbesserung des Nachweisvermögens ausgewählter Spurenelemente (Hg, Zn, Tl, Ga) mit unterschiedlichen Ionisationspotentialen bzw. Atommassen untersucht: ein homogenes Magnetfeld von 1oo, 2oo und 4oo G Feldstärke und die Zusatzsubstanz Ga_2O_3 in mehreren Konzentrationen.
Bei der Analyse von Verunreinigungen (Tl, B, Cu, Zn) in TiO_2 wurde aufgrund der Ergebnisse von Untersuchungen mit Graphit nur ein homogenes Magnetfeld von 1oo G Feldstärke angewandt, während außer dem Ga_2O_3 auch noch Teflon als Zusatzsubstanz untersucht wurde.

Im einzelnen lassen sich die Ergebnisse folgendermaßen skizzieren:

1.) Die Wirkung eines Magnetfeldes auf die Linienintensitäten hängt von dem Ionisationspotential der beteiligten Elemente ab, von ihrem Atomgewicht und schließlich noch von der Magnetfeldstärke selbst. Allgemein beruht der Einfluß eines Magnetfeldes auf der Erhöhung der Plasmatemperatur und damit der Transportgeschwindigkeit der Teilchen im Plasma sowie in der Erzeugung einer Plasmarotation.
Damit durch das Magnetfeld eine Verstärkung der Linienintensität eintritt, darf das Ionisationspotential nicht höher als 6-7 eV sein. Ein großes Atomgewicht und ein zu starkes Magnetfeld, hier über 1oo Gauss, vermindern die Linienintensität.

2.) Die durch das Magnetfeld hervorgerufenen Veränderungen im Plasma beeinflussen die räumliche Verteilung der Linienintensitätswerte sowohl von Spurenelementen als auch von Kohlenstoff. Die Elemente mit niedrigem Ionisationspotential (Ga und Tl) werden bei Magnetfeldanwendung (vor allem bei 1oo G) in dem für die Anregung günstigen Kathodengebiet angereichert, während bei den Elementen mit hohem Ionisationspotential (Hg und Zn) ein zweites Intensitätsmaximum vor der Anode auftritt.

3.) Zwischen der Halbwertsbreite der Kohlenstofflinie C I 247,85 nm und der Plasmatemperatur konnte ein linearer Zusammenhang festgestellt werden. Die unterschiedlichen Halbwertsbreiten wurden verschiedenen Temperaturverteilungen zugeordnet. Damit kann diese C I-Linie zur relativen Temperaturbestimmung im Kohlelichtbogen herangezogen werden.

4.) Mit Hilfe einer neuen, kontinuierlich und zerstörungsfrei arbeitenden Meßmethode auf der Basis der Röntgenabsorption konnte die Verdampfungsrate der eingesetzten Substanzen berechnet werden. Es wurde festgestellt,

daß ein homogenes Magnetfeld die Verdampfungsrate der betrachteten Elemente in Abhängigkeit von deren Verdampfungswärme erhöht. Ursache hierfür ist die bei Anwesenheit eines Magnetfeldes gesteigerte Anodentemperatur.

5.) Aus den Analysen von Graphitproben mit unterschiedlichen Ga_2O_3-Gehalten ergab sich, daß die Wirkung der Zusatzsubstanz Ga_2O_3 von ihrer Konzentration und von dem Ionisationspotential der zu bestimmenden Spurenelemente abhängig ist. Nur Elemente mit einem niedrigen Ionisationspotential werden durch das Ga_2O_3 günstig beeinflußt; bei anderen Elementen überwiegt der negative Einfluß der Temperaturverminderung auf die Anregung den positiven Einfluß der Erniedrigung des Ionisationsgrades.

6.) Bei reinem TiO_2 ist das Abbrandverhalten unregelmäßig. Darum wurden zunächst Messungen an einer TiO_2-Graphit-Mischung durchgeführt.
Ein Zusatz von 1o % Ga_2O_3 zur TiO_2/Graphitmischung erwies sich als besonders günstig, weil erstens das Abbrandverhalten verbessert wurde und zweitens die Linienintensitäten der Spurenelemente verstärkt wurden im Gegensatz zu den Titanlinien, deren Intensitätswerte abgeschwächt wurden.
Ein Teflonzusatz von 5 % zeigte genau das umgekehrte Bild; aufgrund der hohen Bildungswärme und des Partialdruckes von TiF_4 wurden die Titanlinien verstärkt, die Spurenelemente dagegen abgeschwächt.
Aus Berechnungen der Teilchendichten in den verschiedenen Mischungen ergab sich, daß diese Intensitätsänderungen zum größten Teil die Folge von Teilchendichteänderungen sind.

7.) Der Einfluß eines homogenen Magnetfeldes allein oder in Kombination mit den genannten Zusatzsubstanzen bestand in einer deutlichen Verminderung der Linienintensitäten, in erster Linie durch die Erzeugung eines unregelmäßigen Abbrandes und die Tendenz zum Versprühen der Probensubstanz.

Allerdings kann es manchmal für die Analyse dennoch sinnvoll sein, ein Magnetfeld anzuwenden, da bei allen Mischungen, besonders bei denen mit Teflonzusatz, auf diese Weise die Titanlinien ganz erheblich stärker als die Spurenelementlinien abgeschwächt werden. Eine Titananalyse unter diesen Bedingungen kann z.B. dann von Interesse sein, wenn Analysenlinien durch Titanlinien gestört werden oder wenn ein durch Titan verursachter starker Untergrund reduziert werden soll.

8.) In reinen TiO_2-Mischungen können geeignete Zusatzelemente eine Aufteilung der Intensitätsverteilungen der Spurenelementlinien in zwei Gruppen erzeugen, wobei eine Gruppe ihre Intensitätsmaxima im Anodenbereich, die andere im Kathodenbereich hat. Bei Störungen der Analysenlinien durch andere Spurenelemente oder durch das Matrixelement kann dann eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit bzw. eine Trennung der Elemente dadurch möglich werden, daß statt der Messung der Gesamtintensität der Linien die Intensitätswerte in geeigneten Bogenbereichen gemessen werden.

7. Literaturnachweis

1.) S.L. Mandelstam: Bulletin of the academy of sciences of the USSR, Phys. Series, 26, 85o (1962)

2.) H. Nickel: Spectrochim.Acta, 21B, 363 (1965)

3.) H. Nickel: Spectrochim. Acta, 23B, 323 (1968)

4.) H. Nickel: XIV. CSI, Debrecen, 467 (1967)

5.) E. Schroll: Z.Anal.Chem., 198, 4o (1963)

6.) R. Rautschke u. K.H. Rehfeld: Spectrochim.Acta., 27B, 211 (1972)

7.) Alvarez-Alduan, Capdevilla und Roca: XVI. CSI, Heidelberg, 259 (1972)

8.) B. Podobnik und M. Spenico: Anal.Chim. Acta, 34, 294 (1966)

9.) Bozena Strzyzewska:XIV. CSI, Debrecen, 917 (1967)

1o.) C.S. Vasilevskaya, A.I. Kondrashina und G.S. Shifrina: Zavodskaya Laboratorija, 28(6), 674 (1962)

11.) N.K. Rudnevski und Yu.S. Kalinin: Bulletin of the academy of sciences of the USSR, Phys.Series, 26, 847 (1962)

12.) N.K. Rudnevski, G.I. Solitsyn, E.S. Obukhova und V.M. Borinov: Bulletin of the academy of sciences of the USSR, Phys. Series, 26, 884 (1962)

13.) M. Pavlyuchenko und B.O. Filonov: Bulletin of the academy of sciences of the USSR, Phys. Series, 26, 881 (1962)

14.) M.A. Notkina, S.M. Solodownik, L.N. Baranova, U.K. Lushina und T.I. Romantseva: Zavodskaya Laboratorija, 28(2), 14o (1958)

15.) L. Pszonicki und J. Minczenski: Spectrochim. Acta, 18, 1325 (1962)

16.) A.I. Chernenko: Optics a. Spectroscopy, XII, 179 (1962)

17.) P.W.J.M. Boumans und F.J.M.J. Maessen: Spectrochim. Acta, 24B, 585 (1969)

18.) G. Holdt, Fr. Maritz und C. v.d. Mark: IX. CSI, 572 (1961)

19.) P.W.J.M. Boumans und F.J.M.J. Maessen: Spectrochim. Acta, 24B, 611 (1969)

2o.) R. Avni und A. Boukobza: Appl.Spectr. 23, 483 (1969)

21.) L. Rost: Acta Chim. Acad.Sci.Hung., 61, 271 (1969)

22.) J.A. Goleb, J.P. Faris und B.H. Meng: Appl.Spectr., 16, 9 (1962)

23.) V. Vukanovic: XIV. CSI, Debrecen, 183 (1967)

24.) V. Vukanovic: Emissionsspektroskopie, Akad. Verlag Berlin, 9 (1964)

25.) J.R. Georgijevic, V. Vukanovic, M.S. Todorovic, V.J. Georgijevic und V.M. Georgijevic: XVI. CSI, Heidelberg, 42 (1972)

26.) G. Holdt: Appl.Spectr., 16, 96 (1962)

27.) Ya.D. Raikhbaum und V.D. Malykh: Optics a. Spectr., X, 269 (1961)

28.) Z.N. Samsonova: Optics a. Spectr., XII, 257 (1962)

29.) V. Vukanovic: Dissertation Münster (1961)

3o.) R. Mannkopf: Z.Phys., 76, 396 (1932)

31.) R. Mannkopf: Z.Phys., 86, 161 (1933)

32.) H. Witte: Z.Phys., 88, 415 (1934)

33.) D.B. Gurevich und I.V. Podmoshenskii: Optics i Spectrscopi, 15, 587 (1963)

34.) M.N. Saha: Phyl.Mag., 4o, 472, 8o9 (192o)

35.) M.N. Saha: Proc.Roy.Soc. A, 99, 135 (1921)

36.) A. Petrakiev und T. Voros: Spectrochim.Acta, 24B, 369 (1969)

37.) W. Krug und H.G. Weide: Wiss. Photographie in der Anwendung, Akad. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.G., Leipzig 1972

38.) H. Kaiser: Spectrochim. Acta 3, 159 (1947-49)

39.) Hohnerjäger-Sohm und H. Kaiser: Spectrochim.Acta, 2, 396 (1944)

4o.) Focus-Elsevier: Foto und Filmencyclopedie, Elsevier, Amsterdam-Brüssel, 6o4 (1971)

41.) P.W.J.M. Boumans: Theory of Spectrochemical Excitation, Hilger & Watts Ltd., London (1966)

42.) W.L. Barr: J.Opt.Soc.Am., 52(8), 885 (1962)

43.) H.N. Olsen: The Physics of Fluids, 2(6), 614 (1959)

44.) W.J. Pearce: Conf. on Extremely High Temp., New-York, 123 (1959)

45.) A. Young: Proc. Roy. Soc. A, 224, 552, 561 (1954)

46.) Erläuterungen zu den Tabellen für die Lösung der Abelschen Integralgleichungen, Phys. Techn. Institut Berlin 017

47.) J. Friedrich: Ann.Phys. 7. Folge, 3, 327 (1959)

48.) H. Edels, K. Hearne und A. Young: J. of Math. a Phys., XLI(1), 62 (1962)

49.) O.H. Nestor und H.N. Olsen: SIAM-Review, 2(3), 2oo (196o)

5o.) R.N. Bracewell: Australian J. of Phys., 9, 198 (1956)

51.) H. Hörmann: Z. Phys, 97, 539 (1935)

52.) K. Bockasten: J. Opt. Soc. A, 51(9), 943 (1961)

53.) W. Frie: Ann.Phys., 1o, 332 (1963)

54.) R. Rautschke: XIV. CSI, Debrecen, 487 (1967)

55.) E. Schroll: XIV. CSI, Debrecen, 397 (1967)

56.) O. Kubaschewski, E.L. Evans und C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press. Ltd. (1967)

57.) M. Mazurkiewicz: KFA-Report, Jül-934-RW (1973)

58.) M. Tripkovic und V. Vukanovic: Spectrochim.Acta, 26B, 131 (1971)

59.) D.F. Leushacke: KFA-Report, Jül-732-RW (1971)

6o.) D. Lummerzheim: KFA-Report, Jül-614-RW (1969)

61.) D.F. Leushacke und H. Nickel: Spectrochim.Acta, 26B, 391 (1971)

62.) D.F. Leushacke und H. Nickel: Spectrochim.Acta, 26B, 4o9 (1971)

63.) V. Vukanovic, V. Georgijevic, N. Konjevic und D. Vukanovic: Proc. XII. CSI, 193 (1965), Hilger & Watts, London

64.) V. Vukanovic und V. Georgijevic: Z.Anal.Chem., 225, 137 (1966)

65.) V. Vukanovic und V. Georgijevic: XIV. CSI, Debrecen, 525 (1967)

66.) D. Vukanovic, V. Vukanovic und V. Georgijevic: Proc. VII. Int. Conf. Phenomena of Ionized Gases - Wien (1967)

67.) V. Vukanovic, V. Georgijevic, D. Vukanovic und M. Todorovic: Spectrochim.Acta, 24, 555 (1969)

68.) D. Lummerzheim und H. Nickel: Z.Anal.Chem., 245, 267 (1969)

69.) Ya.D. Raikhbaum und V.D. Malykh: Optics a Spectr., IX, 223 (196o)

7o.) De Galan: Ph.Doctor Thesis, Amsterdam (1965)

71.) A. Jablonski: Z.Phys., 7o, 723 (1931)

72.) J. Junkes und E.W. Salpeter: Ricerche Spettroscopiche, 2, 2o5 (1958)

73.) H. Griem: Conf. on Extremely High Temp. New York, 93 (1958)

74.) N.G. Preobrazhenskii: Bulletin of the academy of sciences of the USSR, Phys.Ser., 26, 958 (1962)

75.) P. Coheur: J.Opt.Soc.A., 36(9), 498 (1946)

76.) M.A. Mazing und N.A. Vrublevskaya: Optics a Spectr., 16, 6 (1964)

77.) I. Rubeska und B. Polej: Appl.Spectr., 16, 1o4 (1962)

78.) P.A. Apanasevich: Optics a Spectr., 16, 387 (1964)

79.) I. Rubeska und B. Polej: Emissionsspektroskopie, Akad.Verlag Berlin, 153 (1964)

8c.) H. Maecker: Z.Phys., 136, 119 (1953)

81.) R. Avni und Z. Goldbart: Spectrochim.Acta, 28B, 189 (1973)

82.) R. Avni und Z. Goldbart: XV. CSI, Madrid, 293 (1969)

83.) R. Avni, A. Harel und I.B. Brenner: Appl.Spectr., 26, 641 (1972)

84.) American Soc. for Testing Materials: Methods for Emission Spectrochemical Analysis, Philadelphia (1957)

85.) H. Nickel und R. Schaeps: XVII. CSI, Florenz, 16 (1973)

86.) C.H. Corliss und W.R. Bozman: NBS-Monograph 53 (1962)