



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

**Zentrallabor für Elektronik  
und  
Zentralabteilung für Chemische Analysen**

**Entwicklungsstand der leitprobenfreien  
Elementanalyse in der Funken-  
Massenspektrometrie mit Niedervolt-  
Vakuumbogenentladung und  
automatischer Fotoplattenauswertung**

von

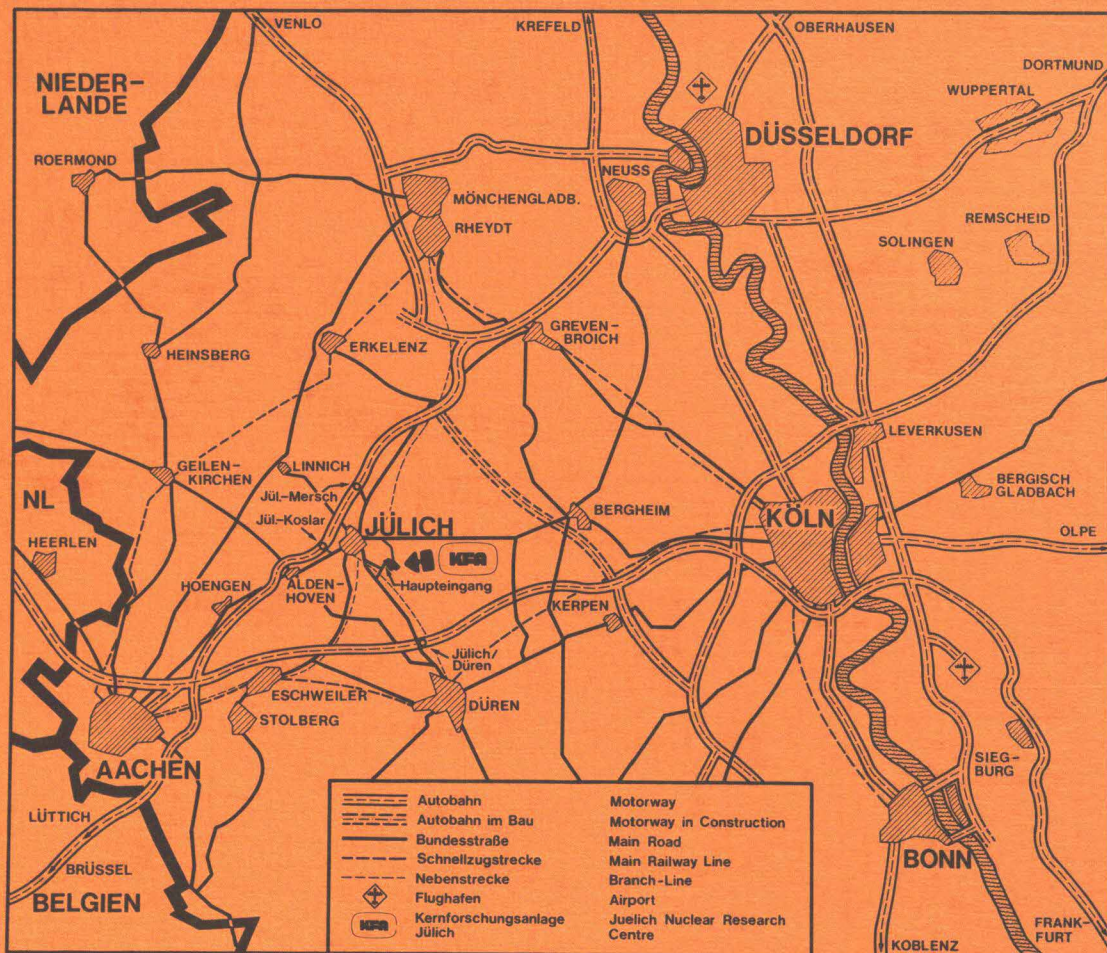
L. Radermacher und H. E. Beske

**Jül - Spez - 7**

**April 1978**

ISSN 0343-7639





Als Manuskript gedruckt

**Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 7**

Zentrallabor für Elektronik

Zentralabteilung für Chemische Analysen

Jül - Spez - 7

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,  
Jülich, Bundesrepublik Deutschland



**Entwicklungsstand der leitprobenfreien  
Elementanalyse in der Funken-  
Massenspektrometrie mit Niedervolt-  
Vakuumbogenentladung und  
automatischer Fotoplattenauswertung**

von

L. Radermacher\* und H. E. Beske\*\*

\* Zentrallabor für Elektronik

\*\* Zentralabteilung für Chemische Analysen

# STATE OF THE ART OF ELEMENT ANALYSIS WITHOUT STANDARDS IN SPARK-SOURCE MASS SPECTROMETRY FEATURING LOW-VOLTAGE VACUUM ARC DISCHARGE AND AUTOMATIC PHOTOPLATE EVALUATION

by

L. Radermacher  
H.E. Beske

## ABSTRACT

With an automatic photoplate-evaluation system in Spark-Source Mass Spectrometry, complete photoplate information is used for the concentration-procedure, that means, all isotopes of single and multiple-charged ions contribute to the analytical result. Experiments show that the ion-intensities of elements in their ionization states lie on parabolas. The parabola-position of impurity-elements within a matrix is mainly influenced by that matrix and shows a characteristic relation to the analytical result.

Systematic investigations lead to a significant parameter, the so-called "mean charge number"  $Z_i$ , which forms a common link between the very different parabola-positions of all elements within a matrix. This knowledge is the basis for a new evaluation procedure which, without using a calibration standard, leads to an essential improvement of the analytical result.

Experiments in practical analysis work show that this method, used on many different matrices, show a maximum deviation from the certificate value by a factor of 2 (in many cases  $< 1.5$ ). Analyzing the main components in alloys yields accuracies between 10 and 20%. For the standard-deviation of analysis results an upper limit of 10% was reached.

The knowledge of the common  $Z_i$  makes it possible, that also elements with a small amount of detected states of charge may be integrated within the normal determination of concentration.

The appendix shows the detailed description of computer programs already applied for practical analysis work.

Kernforschungsanlage Jülich GmbH  
Zentrallabor für Elektronik  
Zentralabteilung für chemische Analysen

ENTWICKLUNGSSTAND DER LEITPROBENFREIEN  
ELEMENTANALYSE IN DER FUNKEN-  
MASSENSPEKTROMETRIE MIT NIEDERVOLT-  
VAKUUMBOGENENTLADUNG UND  
AUTOMATISCHER FOTOPLATTENAUSWERTUNG

von

L. Radermacher

H.E. Beske

Kurzfassung

Mit Hilfe einer automatischen Fotoplattenauswertung für die Funken-Massenspektrometrie wird der gesamte Informationsgehalt der Fotoplatte - also alle Isotope der einfach und mehrfach geladenen Ionen - für die Konzentrationsbestimmung herangezogen. Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß die Intensitäten der Ionen eines Elementes als Funktion der Ladung auf Parabeln liegen. Die Lage der Parabeln aller enthaltenen Elemente wird vom Matrixelement bestimmt und beeinflußt charakteristisch das Analyseergebnis.

Systematische Untersuchungen führen zu einer neuen Kenngröße, der "mittleren Plasmaladung"  $Z_i$ , die ein gemeinsames Bindeglied zwischen den sehr unterschiedlichen Parabellagen aller enthaltenen Elemente innerhalb einer Matrix herstellt. Dieses Erkenntnis bildet die Grundlage eines neuen Auswerteverfahrens, das ohne Verwendung von Eichstandards zu einer wesentlichen Verbesserung des Analyseergebnisses führt.

Die experimentelle Überprüfung dieser Methode im praktischen Analysebetrieb an vielen unterschiedlichen Matrizes ergibt Abweichungen des Analysewertes vom Sollwert bis maximal zum Faktor 2 (vielfach auch  $< 1,5$ ). Bei der Analyse der Hauptkomponenten in Legierungen wurden Richtigkeiten von 10-20% erzielt. Die Standardabweichung der Analysewerte konnte unter 10% gesenkt werden. Die Kenntnis des innerhalb einer Matrix gültigen gemeinsamen  $Z_i$  ermöglicht es, daß auch Elemente in die normale Konzentrationsberechnung einbezogen werden können, die nur in wenigen Ladungszuständen vorliegen.

Im Anhang ist die detaillierte Beschreibung der bereits im praktischen Analysebetrieb eingesetzten Computerprogramme beigefügt.

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einführung und Zielsetzung	5
2. Vorhandene experimentelle Voraussetzung und kritische Beurteilung der bisherigen Analyseergebnisse	6
2.1 Massenspektrometer	6
2.2 Auswertegerät	8
2.3 Auswerteverfahren	9
2.4 Kritik	11
3. Entwicklung einer neuen Idee zur Konzentrationsbestimmung	12
3.1 Grundlage der Idee	12
3.2 Überlegungen zur Bedeutung von $Z_i$	15
3.3 Verfahren	17
4. Experimenteller Nachweis der verbesserten Richtigkeit mit der neuen Konzentrations- bestimmung	19
5. Schlußbemerkung	21
6. Literatur	22
<b>Anhang</b>	

## 1. Einführung und Zielsetzung

Die Massenspektrometrie mit Funkenionenquellen nimmt unter den Multielement-Analyseverfahren für Festkörper eine besondere Stellung ein. Dafür sind drei Gründe maßgebend. Es können nahezu alle Elemente mit besonders hoher Nachweisstärke nachgewiesen werden; dies kann grundsätzlich nebeneinander und gleichzeitig erfolgen. Diese wichtigen Vorteile der Funken-Massenspektrometrie haben diese Methode zu einem der wichtigsten Spurenanalyseverfahren gemacht. Sie haben aber bisher nicht ausgereicht, diesem Verfahren zum allgemeinen Durchbruch zu verhelfen. Dafür gibt es drei schwerwiegende Gründe. Einmal ist dies durch den hohen apparativen und damit finanziellen Aufwand zum andern durch den komplizierten und zeitaufwendigen Auswerteprozess gegeben. Ein grundsätzlicher Nachteil war und ist die oft ungenügende „Richtigkeit“<sup>3,4)</sup> des Analyseergebnisses.

Der derzeitige Leistungsstand der Funken-Massenspektrometrie wurde von Morrison und Skogerboe beschrieben<sup>5)</sup>. Es können grundsätzlich ungefähr 80 Elemente gleichzeitig in einem Analysegang nebeneinander nachgewiesen werden. Eine vorherige Kenntnis der Anzahl und Art der in der Probe enthaltenen Elemente ist nicht erforderlich. Diese Eigenschaft stellt einen Vorteil gegenüber den anderen Multielement-Analyseverfahren dar. Die Nachweisgrenze liegt für alle Elemente in der gleichen Größenordnung, nämlich bei ungefähr 10 bis 100 ppb. Die Genauigkeit (Reproduzierbarkeit) des Analyseergebnisses beträgt ungefähr 10%. Die mangelnde Richtigkeit des Analyseergebnisses in der Funken-Massenspektrometrie ist im wesentlichen durch zwei Einflüsse gegeben, der elementspezifischen Ionisation und dem massenabhängigen Ionennachweis. Diese beiden Effekte sind hauptsächlich dafür verantwortlich, daß der Analysewert elementabhängig und damit systematisch vom wahren Wert abweicht. Zur Zeit kann diese Abweichung nur durch Eichung des Analyseverfahrens mit geeigneten Standards erkannt und im Ergebnis berücksichtigt werden. Auf diese Weise sind Analysewerte mit einem Fehler von 10% erreichbar. Der so gewonnene elementspezifische Eichfaktor gibt das Verhältnis vom Massenspektrome-

terwert zum wahren Wert an. Er wird in der Literatur auch als „relativer Elementempfindlichkeitsfaktor“ (RSC) bezeichnet <sup>6)</sup>. Der typische Bereich dieser Eichfaktoren liegt für die Funken-Massenspektrometrie zwischen 0,2 und 5 <sup>7-23)</sup>.

Es gibt in der analytischen Praxis vor allem einen Grund, der gegen die Anwendung der Eichmethode spricht. Für mehr als 90% aller typischen Analyseprobleme der Funken-Massenspektrometrie sind keine geeigneten Standards verfügbar. Hersteller bieten meist nur technisch interessante Legierungen als Standards an. Die eigene Herstellung ist für Multielementstandards wegen der hohen Homogenitätsforderung kaum möglich.

Wegen der Schwierigkeit der Eichung sind viele Versuche unternommen worden, die Funken-Massenspektrometrie zu einem leitprobenfreien Analyseverfahren zu entwickeln. Bisher konnte dieses Ziel nicht erreicht werden. Alle Vorhaben dafür scheiterten am mangelnden Verständnis des Ionenbildungsprozesses. Die vorliegende Arbeit versucht nicht, das theoretische Wissen über den Ionenbildungsprozeß zu erweitern. Es wird vielmehr versucht, mit Hilfe einer vorhandenen Auswerteanlage <sup>24,25)</sup> und der damit erstmals zur Verfügung stehenden Fülle von Analysedaten Systematiken zu finden, die es ermöglichen, die Analysefehler wesentlich zu verkleinern.

## 2. Vorhandene experimentelle Voraussetzung und kritische Beurteilung der bisherigen Analyseergebnisse

### 2.1 Massenspektrometer

Als Massenspektrometer steht ein doppelfokussierendes Gerät vom Mattauch-Herzog-Typ mit getriggelter Niedervolt Gleichspannungs-Vakuumbogen Entladung (kurz: Vakuumbogen genannt) und Fotoplattennachweis zur Verfügung (SM1-B/F, VARIAN MAT Bremen). Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, mit einem Auflösungsvermögen  $(M/\Delta M)_{10\%}$  Tal von etwa 1000 bis 1500 zu arbeiten.



Von besonderer Bedeutung im Sinne der vorhin genannten Zielsetzung ist der Einsatz der Vakuumbogenentladung als Ionenquelle<sup>26,27)</sup>. Diese besitzt im Vergleich zur üblicherweise verwendeten Hochfrequenz (HF)-Funkenentladung einige entscheidende Vorzüge<sup>28-32)</sup>:

- Die Energieverteilung der aus dem Vakuumbogen emittierten Ionen ist um eine Größenordnung geringer als die der Ionen des HF-Funkens. Dies gilt nur für den sich an die Zündphase anschließenden Teil der Bogenentladung, der in geeigneten Intervallen ionenoptisch eingeblendet und für die Analyse nutzbar gemacht wird<sup>33)</sup>. Durch die geringe Energiebreite der Ionen haben die Massenlinien auf der Fotoplatte ein rechteckförmiges Schwärzungsprofil mit schwärzungsunabhängiger Linienbreite<sup>29-31)</sup>. Dadurch ist es möglich, den Plateauwert der Linienschwärzung und nicht das Integral des Linienprofils als Maß für die Intensität zu benutzen. Außerdem wird es möglich, auch partiell überlappte Linien an ihrem rechtwinkligen Überlagerungsprofil zu erkennen.
- Der Vakuumbogen liefert eine periodische Folge stationärer Einzelentladungen mit konstantem Strom<sup>29-31)</sup>, d.h. das Zeitmittel repräsentiert auch den Momentanzustand (HF: nicht stationär). Bis vor einigen Jahren war man allgemein der Ansicht, es handle sich bei der Vakuumbogenentladung um ein Plasma im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht<sup>26,27,33)</sup>. Im Jahre 1974 konnte Stüwer<sup>33)</sup> experimentell nachweisen, daß diese Annahme falsch war. Ein Gleichgewicht - welcher speziellen Art auch immer - kann für das Plasma des Vakuumbogens sicher ausgeschlossen werden.
- Die Niedervolt-Bogenentladung im Vakuum liefert neben einfach geladenen Ionen auch Ionen höherer Ladungszustände. Für viele Elemente ist der zwei- oder dreifache Ladungszustand sogar häufiger als der einfache. Demgegenüber liefert die HF-Funkenentladung vorwiegend einfach geladene Ionen. Die Intensität der mehrfach geladenen Ionen nimmt in dieser Ionenquelle mit zunehmendem Ladungszustand stark ab.

- Das Verhältnis von mehrfach zu einfach geladenen Ionen ist zeitlich konstant. Dies trifft für die HF-Funkenentladung nicht zu. Diese sehr wichtige Eigenschaft des Vakuumbogens ermöglicht es, grundsätzlich alle Ionensorten zur Analyse heranzuziehen.

## 2.2 Auswertegerät

Die Anlage zur automatischen Fotoplattenauswertung (Bild 1) besteht aus einem Spektralplattenkomparator (Leitz-MAT-Komparator PAM 2) und einer angeschlossenen Rechenanlage (620/1 VARIAN MAT, Bremen). Das Abtasten der Fotoplatte (Ilford Q2) erfolgt mit einer konstanten Schlittengeschwindigkeit von 5mm/s in Plattenlängsrichtung. Dieses System erlaubt es, bei kontinuierlicher Bewegung des Schlittens in konstanten Abständen von 2  $\mu\text{m}$  eine Transparenzmessung der Fotoplatte vorzunehmen. Damit können die Massenlinien aller Elemente der unbekannt Probe erfaßt und zur Analyse benutzt werden. Hierin besteht ein wesentlicher Unterschied zu anderen Multielement-Analyseverfahren.

Die Spaltbreite des Abtastsystems beträgt 5  $\mu\text{m}$  effektiv. Damit werden bei dem verwendeten Wegincrement von 2  $\mu\text{m}$  noch mehrere Transparenzmessungen im Linienplateau auch kleinster Linienbreiten (15  $\mu\text{m}$  am leichten Massende) garantiert.

Aus der Schlittengeschwindigkeit (5mm/s) und dem verwendeten Wegincrement für die Transparenzmessung (2  $\mu\text{m}$ ) ergibt sich eine Übertragungsrate der Meßwerte in die angeschlossene Rechenanlage von 2,5 kHz. Hier werden diese Daten vom Programmsystem weiterverarbeitet. Die Rechenanlage ist ausgestattet mit einer Kernspeicherkapazität von 16 k Worten, die jeweils eine Wortlänge von 16 bit haben. Die Zykluszeit beträgt 1,8  $\mu\text{s}$ . Es sind folgende externe Geräte angeschlossen:

ein Wechselplattenspeicher, ein Digitalplotter, ein Schnelldrucker, ein Lochkartenleser und ein Bedienungsblattschreiber.

### 2.3 Auswerteverfahren

Das Verfahren zur automatischen Fotoplattenauswertung läuft in zwei Schritten ab: einem „on-line“-Teil, der die Datenerfassung, Datenreduktion und Korrelation der Meßwerte umfaßt, und einem Auswerte-Teil („off-line“), der den gesamten Bereich von der Ermittlung der Linientransparenz bis zur Konzentrationsbestimmung umschließt.

Der „on-line“-Teil wurde umfassend von Stüwer <sup>34)</sup> beschrieben. Er konnte nach geringfügigen Änderungen, die sich auf die genannten Linieneigenschaften und Komparatormerkmale beziehen, prinzipiell übernommen werden.

Der „off-line“-Teil beginnt mit der Umsetzung der erfaßten Flanken zu Linien. Dies geschieht unter Berücksichtigung der theoretisch bekannten Linienbreiten. Es folgt die Korrelation der Einzelspektren so, daß ein allen Spektren gemeinsamer Bezugspunkt gefunden wird. Geeignete Linienspalten ausgewählter Ionensorten werden dann dazu benutzt, den Verlauf der Sättigungsschwärzung längs der Fotoplatte zu ermitteln. Bis zu sechs dieser Linienkolonnen dienen dazu, eine Transparenzkurve (Linien-Transparenz als Funktion der Ionenstromdichte) zu erstellen <sup>35)</sup>. Bis zu maximal 5 solcher Kurven können längs der Fotoplatte berechnet werden. Damit wird für jede Linienspalte eine Ionenstromdichte ermittelt. Dann werden die Positionen einiger sicher voridentifizierter Linien dazu benutzt, die Massenskala zu berechnen. Es folgt die Umrechnung der Linienpositionen in Massen. Diesen Massen kann man einfach und mehrfach geladene Atome, und auch Moleküle zuordnen. Die Zuordnung wird durch Kontrolle der Isotopenmuster der einfach und mehrfach geladenen Ionen überprüft. Es folgt die Konzentrationsbestimmung und die Ausgabe der Analyseergebnisse.

Die Konzentrationsbestimmung stellt nach den Worten ihres Initiators J. Franzen <sup>25)</sup> „eine erste, aber noch nicht befriedigende Näherung für die quantitative Auswertung der Eigenschaften des Plasmas der Niederspannungsentladung im Vakuum“ dar.



Ausgangspunkt dieser Konzentrationsbestimmung ist die experimentell erwiesene Beobachtung, wonach die logarithmischen Häufigkeiten der Ionen eines Elements als Funktion der Ladung nahezu auf Parabeln liegen. Eine theoretische Grundlage für die Annahme einer Parabel könnte der Entladungsmechanismus nach der Saha-Eggert-Gleichung sein. Sie liefert genau dann exakte Parabeln, wenn die Zustandssummen identisch sind und die Ionisierungsenergien der Elemente gleichmäßig ansteigen. Diese theoretische Basis wird dadurch fragwürdig, daß die Saha-Eggert-Gleichung nur für den Gleichgewichtsfall gilt, während die hier benutzte Vakuumbogenentladung ein Nichtgleichgewicht darstellt. Die gemessenen Häufigkeitsverteilungen der Ionen werden im wesentlichen von zwei Einflüssen geprägt: der elementspezifischen Ionisierungsenergie und dem Matrixeffekt. Der Einfluß der Ionisierungsenergie äußert sich in Sprüngen der Häufigkeitsverteilung der Ionen. Dieser Effekt ist besonders deutlich bei Elementen in Reinstform zu beobachten. Diese Verteilungen sind stark verändert, wenn die gleichen Elemente als Verunreinigungen in verschiedenen Matrices vorliegen. Daran erkennt man den Einfluß der Matrix. Nach allgemeiner Auffassung bestimmt diese die Plasmaeigenschaften der Entladung und damit die für die Ionisierung der Verunreinigungselemente zur Verfügung stehende Energie (Matrixeffekt).

Um experimentelle Häufigkeitsverteilungen vergleichbar zu machen, ist es sinnvoll, den Einfluß der Ionisierungsenergie auf die Verteilung zu korrigieren. Dabei muß der Matrixeffekt in geeigneter Weise berücksichtigt werden. Es wird an Stelle der elementspezifischen Ionisierungsenergie ein für alle Elemente geltender gleichmäßiger Anstieg der Ionisierungsenergie angenommen. Hieraus lassen sich elementspezifische Korrekturfaktoren bestimmen, die die parabelähnlichen, experimentellen Häufigkeitsverteilungen in exakte Parabeln überführen. Zur Berücksichtigung des Matrixeffektes werden diese Faktoren mit einem geeigneten Öffnungsparameter korreliert.

Die Grundlage hierfür - wie auch für die gesamte weitere Konzentrationsberechnung - ist die Bestimmung einer sogenannten

„mittleren, künstlichen Parabel“. Sie ist das Ergebnis einer Korrekturiteration, bei der ihre Parabelkennwerte durch gewichtete Mittelwertbildung aus den Scheitelwerten (S) und Öffnungen (A) aller Elementverteilungen (Matrix und Verunreinigungen) berechnet werden. Dabei werden die ersten drei Ladungszustände benutzt. Das Gewicht, mit dem jedes Einzelement zu dieser einen mittleren Parabel beiträgt, ist proportional zur mittleren Intensität aus den drei Ladungszuständen. Das bedeutet, daß die mittlere, künstliche Parabel - zumindest bei Spurenanalysen - im wesentlichen vom Matrixelement gebildet wird. Diese Parabel wird für jedes Element als Bezugsgröße benutzt und durch einen Vergleich beider Parabeln eine Gesamtintensität bestimmt. Nach Normierung auf 100% für die Summen aller Intensitäten steht das Analyseergebnis zur Verfügung.

Die bis hier beschriebene Ausstattung der automatischen Fotoplattenauswertung in hard- und software ist von Leitz bzw. Varian MAT geliefert worden. Die Idee des beschriebenen Auswerteverfahrens geht auf Franzen zurück.

#### 2.4 Kritik

Diese Art der Konzentrationsbestimmung setzt voraus, daß beim Vergleich der Einzelementparabel mit der künstlichen Parabel innerhalb eines sinnvollen Toleranzbereichs eine annähernd waagerechte Gerade für den aus jedem Ladungszustand hochgerechneten Verlauf der Gesamtintensität erhalten wird. Eigene Messungen haben jedoch gezeigt, daß dies vielfach nicht gegeben ist. Vielmehr konnten folgende systematischen Zusammenhänge zwischen dem Verlauf der Gesamtintensität und der Abweichung des Analyseergebnisses vom Sollwert nachgewiesen werden:

- Liegen die Scheitelwerte von Elementparabel und künstlicher Parabel relativ weit auseinander, so kann dies bei wiederholten Messungen derselben Fotoplatte zu starken Sprüngen (bis Faktor 10) im Analyseergebnis führen, da für relativ wichtige Ladungszustände die Toleranzgrenze der Gesamtintensität wechselweise gerade über- oder unterschritten wurde.  
( Extremfall)

- Liegt der Scheitelwert einer Elementparabel niedriger als der der künstlichen Parabel, so wird der Verunreinigungsanteil gegenüber dem Sollwert zu hoch nachgewiesen.
- Liegt der Scheitelwert einer Elementparabel höher als der der künstlichen Parabel, so ergibt sich ein zu niedriger Analysewert.

Wie sich gezeigt hat, sind diese Korrelationen immer über die Lage des Scheitelwertes der Parabel des Verunreinigungselements relativ zur künstlichen Parabel gegeben.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß die Verwendung einer mittleren, künstlichen Parabel als zentrale Bezugsgröße der bisherigen Konzentrationsbestimmung zu großen Fehlern führt, da die Parabellagen innerhalb einer Matrix zu unterschiedlich sind.

### 3. Entwicklung einer neuen Idee zur Konzentrationsbestimmung

#### 3.1 Grundlage der Idee

Eine wichtige Voraussetzung der bisherigen Konzentrationsbestimmung soll hier uneingeschränkt beibehalten werden, die experimentell erwiesene parabelähnliche Häufigkeitsverteilung der Ionen und ihre Überführung in exakte Parabeln. Die Umrechnung in exakte Parabeln erfolgte bisher über Korrekturfaktoren der elementspezifischen Ionisierungsenergie, die mit dem Öffnungsparameter der mittleren, künstlichen Parabel korreliert waren. Wegen der großen Unterschiede der Parabelkennwerte der Elemente innerhalb einer Matrix sollen die elementspezifischen Ionisierungsenergien hier mit den eigenen Parabelöffnungen korreliert werden. Die Überführung in exakte Parabeln bedeutet mathematisch:

$$I_i = c - a \cdot (i - S)^2 \quad (1) \quad \text{allgemeine Parabelform}$$

$$I_{i \text{ KORR}} = I_i + a \cdot \text{KORR}_i \quad (2) \quad \text{korrigierte Intensität}$$



$$a = \frac{I_2 - \frac{I_1 + I_3}{2}}{1 - \left( \text{KORR}_2 - \frac{\text{KORR}_1 + \text{KORR}_3}{2} \right)} = \frac{1}{A} \quad (3)$$

Parabel-Öffnung (Kehrwert)

$$S = 2 + \frac{I_3 - I_1}{4a} + \frac{\text{KORR}_3 - \text{KORR}_1}{4} \quad (4)$$

Parabel-Scheitelwert

Darin bedeuten:

i Ladungszustand

c Konstante

I Intensität (logarithmisch)

KORR Korrekturfaktor für gleichmäßigen Anstieg der Ionisierungsenergie gemäß  $7eV (2i+1)$

Damit werden alle Einzelelementverteilungen nach dem gleichen Verfahren auf einen mittleren Anstieg der Ionisierungsenergie nomiert und direkt vergleichbar gemacht.

Die stark unterschiedlichen Parabelkennwerte der Verunreinigungselemente relativ zur Matrix fordern dazu heraus, nach Gemeinsamkeiten und Zusammenhängen zu suchen, da ja alle Parabeln der Verunreinigungselemente von der gleichen Matrix geprägt werden. Es fällt auf, daß Verteilungen mit relativ niedrigem Scheitelwert eine größere Parabelöffnung aufweisen als höhere Scheitelwertlagen. Dies legt die Vermutung nahe, daß ein systematischer Zusammenhang zwischen den Parabelkennwerten A und S besteht. Die „mittlere Ionenladungszahl“  $Z_i$  ist eine geeignete Meßzahl, die die beiden Parabelkennwerte A und S mathematisch verbindet. Neben der rein formalen Bedeutung zur Charakterisierung der unsymmetrischen Verteilungsfunktion hat  $Z_i$  auch einen theoretisch-physikalischen Hintergrund.  $Z_i$  ist charakteristisch für die Debye-Länge des Plasmas und die Elektronentemperatur <sup>36)</sup>. In der Formel für die Debye-Länge findet sich der Term:

$$n_e + \sum_i i^2 \cdot n_i = n_e \cdot (1 + Z_i) \quad (5)$$

Darin bedeuten:

$n_e$  Elektronendichte

$n_i$  Ionendichte

Daraus ergibt sich:

$$Z_i = \frac{\sum_i i^2 \cdot n_i}{n_e} \quad (6)$$

$Z_i$  berücksichtigt die Proportionalität der Coulomb-Kraft zu  $i^2$ . Sie wurde von Spitzer et al. <sup>37-39)</sup> als Parameter für die nach der Boltzmann'schen Stoßgleichung berechneten Transportkoeffizienten eingeführt.

Die Quasi-Neutralität des Plasmas schreibt vor:

$$n_e = \sum_i i \cdot n_i = (1 \cdot n_{1+}) + (2 \cdot n_{2+}) + (3 \cdot n_{3+}) + \dots \quad (7)$$

Hiermit ergibt sich:

$$Z_i = \frac{\sum_i i^2 \cdot n_i}{\sum_i i \cdot n_i} \quad (8)$$

Diese Gleichung enthält die Ionendichte  $n_i$  in jedem additiven Glied sowohl des Zählers als auch des Nenners. Um ein  $Z_i$  zu ermitteln, braucht also  $n_i$  in ihrer absoluten Größe nicht bekannt zu sein. Vielmehr ist jede relative Häufigkeitsverteilung der Ionen mit  $n_i \sim I(i)$  direkt dazu geeignet, die zugehörige mittlere Ionenladungszahl  $Z_i$  zu bestimmen.

Eine anschauliche Interpretation von  $Z_i$  liefert folgende Schreibweise:

$$Z_i = \frac{\sum_i (i \cdot n_i) \cdot i}{\sum_i (i \cdot n_i)} \quad (9)$$

Dies ist eine gewichtete Mittelwertbildung des Ladungszustandes  $i$  mit der positiven Ionenladung ( $i \cdot n_i$ ) als Gewichtungsfaktor im jeweiligen Ladungszustand. Man könnte  $Z_i$  auch als einen Ionenladungs-Schwerpunkt deuten. Aus physikalischer Sicht ist die mittlere Ionenladungszahl nur für das Matrixelement sinnvoll, da dies im wesentlichen die Plasmaeigenschaften bestimmt.

Führt man die Proportionalität ( $n_i \sim I_{(i)}$ ) ein, so gilt:

$$Z_i = \frac{\sum_i i^2 \cdot e^{-a \cdot (i-S)^2}}{\sum_i i \cdot e^{-a \cdot (i-S)^2}} \quad (10)$$

Hier wurde willkürlich die Mantisse  $e$  gewählt. An dieser Schreibweise wird deutlich, daß  $Z_i$  als Bindeglied zwischen den Parabel-Kennwerten  $A$  und  $S$  zur Charakterisierung einer Parabellage durch einen einzigen aussagekräftigen Parameter geeignet ist. Relativ niedrige Scheitelwertlagen sind für gleiches  $Z_i$  mit größeren Parabelöffnungen korreliert und umgekehrt. Prinzipiell bedeutet dies, daß unterschiedliche Parabeln identische  $Z_i$ -Werte haben können (Bild 2).

Es ist naheliegend, aus obigen Gleichungen die mittlere Ionenladungszahl  $Z_i$  nicht nur für das plasmaphysikalisch dominierende Matrixelement zu ermitteln, sondern auch „partielle“  $Z_i$ -Werte für alle zugehörigen Verunreinigungselemente. Quantitativ zeigt sich, daß als Folge der Korrelation zwischen  $A$  und  $S$  die  $Z_i$ -Werte von Matrix und zugehörigen Verunreinigungen fast gleich sind. Dies bestätigt den großen Einfluß der Matrix auf die  $Z_i$ -Werte.

### 3.2 Überlegungen zur Bedeutung von $Z_i$

Es werden zwei Parabeln mit unterschiedlichen Scheitelwerten für Matrix-(M) und Verunreinigungselement (V) betrachtet. Die zugehörigen Öffnungsparameter werden so gewählt, daß für beide Verteilungen ein gemeinsames  $Z_i$  der Matrix gilt. Errechnet man aus beiden Verteilungen die Differenz der Neutralteilcheninten-



sität ( $i=0$ ), so ergibt sich:

$$a_V \cdot S_V^2 - a_M \cdot S_M^2 = \Delta I \quad (11)$$

Verschiebt man beide Parabeln in  $i$ -Richtung so, daß ihre Scheitelwerte im Punkte  $Z_i$  zusammenfallen, so macht man die interessante Feststellung, daß auch hier die Differenz beider Neutralteilchenintensitäten obigem  $\Delta I$  entspricht. Es gilt offenbar:

$$a_V \cdot Z_i^2 - a_M \cdot Z_i^2 = a_V \cdot S_V^2 - a_M \cdot S_M^2 = \Delta I \quad (12)$$

Hier zeigt sich noch einmal - aus einer völlig anderen Sicht - die Bedeutung von  $Z_i$ .

Daraus folgt:

$$a_V = a_M \cdot \frac{Z_i^2 - S_M^2}{Z_i^2 - S_V^2} \quad (13)$$

Diese Gleichung stellt eine Beziehung zwischen allen Kenngrößen des Matrixelements und der zugehörigen Verunreinigungselemente mit dem gemeinsamen  $Z_i$  als verbindender Größe her.

Setzt man obiges  $a_V = f(S_V)$  in

$$Z_i = \frac{\sum_i i^2 \cdot e^{-a_V \cdot (i - S_V)^2}}{\sum_i i \cdot e^{-a_V \cdot (i - S_V)^2}} \quad (14)$$

ein, so läßt sich zeigen (Bild 3), daß  $Z_i$  als Funktion von  $S_V$  innerhalb einer für die erwünschten Analyseergebnisse tolerierbaren Fehlergrenze um das  $Z_i$  des Matrixelements verteilt liegt <sup>1)</sup>. Das bedeutet, daß die Beobachtung „gleiches  $Z_i$  für Matrix und Verunreinigungselemente“ hinreichend erfüllt ist. Dies bedeutet andererseits, daß das reale, partielle  $Z_i$  des Verunreinigungselements innerhalb der untersuchten Matrix durch Gleichung (14) relativ gut wiedergegeben wird.

An dieser Stelle bieten sich nun prinzipiell zwei Möglichkeiten: entweder führt man die aus diesen Erkenntnissen abzuleitenden Verfahrensschritte auf der Basis leicht unterschiedlicher  $Z_i$ -Werte der Verunreinigungselemente durch, oder man entscheidet sich für eine allen Verunreinigungselementen gemeinsame middle-

re Ionenladungszahl  $Z_i$ . Hier ist die letztere Version weiter verfolgt worden. Die Begründung dafür ist in <sup>1)</sup> gegeben.

### 3.3 Verfahren

Aus der dargestellten Idee für eine neue Konzentrationsbestimmung läßt sich ein Verfahren entwickeln, das im wesentlichen drei Einzelschritte umfaßt:

- Aus den Intensitäten dreier Ladungszustände (Bild 4a), die nicht unbedingt die ersten drei sein müssen, werden mit Hilfe von Korrekturfaktoren die Parabelkennwerte Scheitelwerte und Öffnung bestimmt (Gleichung 3 und 4). Damit werden die experimentellen Meßwerte in exakte Parabeln überführt (Bild 4a nach b).
- Unter Beibehaltung des Scheitelwertes jeder Elementverteilung werden durch Variation des Öffnungsparameters alle Parabeln der Verunreinigungselemente auf die mittlere Ionenladungszahl  $Z_i$  des zugehörigen Matrixelements gebracht (Bild 4b nach c).
- Die Intensitäten der Einzelelementverteilungen in Bild 4c werden zur Intensität der Matrix im gemeinsamen „Ladungszustand“  $Z_i$  ins Verhältnis gesetzt.

Außerdem wird eine Korrektur vorgenommen, in der der aus formalen Gründen in Verfahrensschritt 1 eingeführte gleichmäßige Anstieg der Ionisierungsenergie den elementspezifischen Ionisierungsenergien wieder angeglichen wird.

Zum Ablauf des beschriebenen Verfahrens sind noch einige Anmerkungen zu machen. Wegen der Wichtigkeit der Bestimmung des  $Z_i$  der Matrix sind programmtechnisch Maßnahmen vorgesehen, die gewährleisten, daß das  $Z_i$  der Matrix verläßlich bestimmt werden kann. Erforderlich sind drei sicher bestimmte Ladungszustände, die nicht unbedingt die ersten drei oder aufeinanderfolgende

sein müssen. Kriterium für die Matrix ist größte Intensität im Scheitelwert der Parabel. Sollte die Probenmatrix aus meßtechnischen Gründen diese Bedingungen nicht erfüllen (z.B. durch Plattenfehler, Linienüberlagerungen usw.), wird das nächststärkste Element zur Bestimmung des gemeinsamen  $Z_i$  benutzt. Dies ist möglich, da die mittlere Ionenladungszahl  $Z_i$  für alle Elemente innerhalb einer Matrix gilt. Die flexible Wahl der Ladungszustände läßt es zu, den Massenbereich der Fotoplatte so zu wählen, daß für alle enthaltenen Elemente eine Parabel aus drei Ladungszuständen konstruiert werden kann.

Nach Bestimmung des  $Z_i$  der Matrix wird für alle Elemente die Konzentrationsberechnung durchgeführt. Für Elemente mit unsinnigen Parabelkennwerten ( $S > Z_i$ ,  $A < 0$ ) wird die Auswahl der Ladungszustände neu getroffen.

Liegen für ein Element nur zwei Ladungszustände vor (z.B. zu hohe Ionisierungsenergien), so läßt sich über die Verknüpfung der Parabelkennwerte und bekanntem  $Z_i$  iterativ eine Elementparabel berechnen. Die Konzentrationsberechnung wird also wegen der Kenntnis des gemeinsamen  $Z_i$  möglich.

Liegt für ein Element nur ein Ladungszustand vor oder mußte einer von zweien eliminiert werden, wird für dieses Element die Matrixparabel benutzt. Hierbei wird natürlich bewußt ein größerer Fehler in Kauf genommen.

Zur Erkennung der Verlässlichkeit des Analyseergebnisses werden die in der Berechnung verwendeten Ladungszustände und die zugehörige Zahl der Linien im Analyseprotokoll vermerkt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das beschriebene Auswerteverfahren die gesamte Fotoplatteinformation für die Analyse benutzt, und das neu eingeführte Kriterium der mittleren Ionenladungszahl  $Z_i$  den Intensitätsvergleich der unterschiedlichen Elementparabeln in diesem ausgezeichneten Punkt ermöglicht.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß dieses Verfahren die beabsichtigte Verbesserung der Richtigkeit des Analyseergebnisses ermöglicht.

#### 4. Experimenteller Nachweis der verbesserten Richtigkeit mit der neuen Konzentrationsbestimmung

Die Leistungsfähigkeit der neuen Konzentrationsbestimmung ist an vielen, sehr unterschiedlichen Standardproben bekannter Zusammensetzung experimentell untersucht worden <sup>1)</sup>:

Fe: NBS 1261 - NBS 1265  
National Bureau of Standards, Washington, D.C. (USA)

Pb: BAM 10 - BAM 12  
Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin (W.-Germany)

Cu: SSC 1 - SSC 4  
Spectroscopy Society of Canada, Ottawa (Canada)

Cu-Be: NBS 1123

Pt: NBS 681

Nb: Diese Probe war nur für Ta und W charakterisiert.

Als Beispiel für die durchgeführten Untersuchungen an obigen Proben sollen die Verfahrensschritte der neuen Konzentrationsbestimmung entsprechend Absatz 3.3 an NBS 1263 dargestellt und erläutert werden. Die Untersuchungen an allen anderen Matrices führten zu prinzipiell gleichen Ergebnissen.

In Bild 4a sind die experimentell ermittelten, relativen Ionenhäufigkeiten der Elemente mit ihren Fehlerbalken als Funktion des Ladungszustandes aufgetragen.

In Bild 4b sind die exakten Einzelelementparabeln mit ihren charakteristischen Scheitelwerten und Öffnungsparametern aufgetragen. Die Entwicklung dieses Verfahrensschritts ist durch die Korrektur der experimentellen Meßwerte mit den gleichmäßig anstei-

genden Ionisierungsenergien erzielt worden. Deutlich sind die Unterschiede der elementcharakteristischen Scheitelwerte und Parabelöffnungen zu erkennen. Beispielsweise zeigt das Element V relativ zur Matrix einen hohen und Mn einen niedrigen Scheitelwert. Außerdem ist der systematische Zusammenhang „niedriger Parabelscheitelwert - große Öffnung“ und umgekehrt klar ersichtlich.

In der Darstellung 4c sind alle Verteilungen der Verunreinigungselemente auf das  $Z_i$  der Matrix korrigiert. Damit ist die Möglichkeit gegeben, in diesem ausgezeichneten „Ladungszustand“ die jeweiligen Intensitäten der Verunreinigungen zur Matrix ins Verhältnis zu setzen. Der Absolutwert aller drei Teildarstellungen im Bild 4 wurde so gewählt, daß die Matrixparabel im „Ladungszustand“  $Z_i$  durch 1 verläuft. Damit lassen sich in Bild 4c die Elementkonzentrationen direkt ablesen. Das endgültige Analyseergebnis wird nach Rückkorrektur mit den elementspezifischen Ionisierungsenergien erhalten.

Die Analyseergebnisse wurden wie folgt gewonnen.

Von der Probe wurden drei unabhängige Fotoplatten erzeugt, jede Fotoplatte wurde dreimal nach der bisherigen Methode der Konzentrationsbestimmung (VARIAN MAT) ausgewertet. Aus den so erhaltenen Datensätzen wurde die Auswertung ebenso oft nach der neuen Methode berechnet. In beiden Fällen wurden Mittelwerte gebildet, die in Bild 5 gegenübergestellt sind.

Aufgetragen ist die Abweichung des Massenspektrometerwertes der enthaltenen Elemente vom Sollwert des Standards. Die Abweichung ist als Faktor angegeben, um den der Analysewert größer oder kleiner als der Sollwert ist. Eingetragen sind sowohl die Analyseergebnisse, die mit der bisherigen Auswertemethode ermittelt wurden, als auch die nach dem neuen Verfahren. Die Standardabweichungen der Analyseergebnisse sind nicht eingetragen. Auch sie konnten mit dieser Auswertemethode unter 10% gesenkt werden. Ein für alle Elemente gültiger Bereich der Abweichung vom Sollwert innerhalb des Faktors 2 wurde durch Schraffur markiert.



Es ist deutlich, daß eine wesentliche Verbesserung der Ergebnisse erreicht werden konnte. Beispielsweise werden die im bisherigen Auswerteverfahren systematisch zu niedrig nachgewiesenen Elemente V, Zr, Mo und W durch das neue Verfahren in ihrem Analysewert sichtbar angehoben. Ebenso liefert das neue Verfahren für die Elemente Mn, Cu, As und La, die bisher systematisch zu hoch nachgewiesen wurden, deutlich richtigere Ergebnisse. Sowohl für dieses Beispiel als auch für alle untersuchten Standardproben konnte eine Verkleinerung der Abweichung des Analysewertes vom Sollwert erzielt werden. Für alle Elemente beträgt die Abweichung höchstens Faktor 2. Es ist weiter festzustellen, daß für viele Elemente eine wesentlich geringere Abweichung des Analyseergebnisses vom Sollwert, nämlich kleiner Faktor 1,5 (50%) erreicht werden konnte. Bei weiteren Untersuchungen an Hochtemperaturwerkstoffen (z.B. Ni-Basis Legierungen) wurden sogar Richtigkeiten der meisten Hauptkomponenten von 10 bis 20% erreicht.

Generell ist zu beobachten, daß die Standardabweichungen der Massenspektrometer-Analysewerte unter 10% liegen. Standardabweichungen über 10% werden durch Inhomogenitäten der Probe verursacht. Die mit diesem Verfahren erhaltene kleinere Standardabweichung, im Gegensatz zu oft genannten für die Funken-Massenspektrometrie typischen Werten von 20 bis 30%, kann auf die vollständige Nutzung der Fotoplatteninformation zurückgeführt werden. Das hier beschriebene Verfahren benutzt nämlich 10 bis 80 Masselinien für den Analysewert eines Elementes der Probe.

## 5. Schlußbemerkung

Mit dem beschriebenen Fotoplatten-Auswerteverfahren der Massenspektrometrie mit Vakuumbogen-Ionenquelle wird ohne Veränderung der massenspektrometrischen Aufnahmetechnik und ohne Benutzung von Eichstandards eine wesentliche Verbesserung der Analyse-

werte erreicht. Untersuchungen an Standards zeigen, daß Richtigkeiten besser Faktor 2, in vielen Fällen sogar Abweichungen vom Sollwert um 20% erreichbar sind. Eine Verbesserung der Standardabweichung auf kleiner 10% wurde gleichzeitig erzielt. Die Begründung für diese Verbesserungen ist durch die vollständige Nutzung der Fotoplatteninformation gegeben.

Damit ist die bisherige Schwäche der Funken-Massenspektrometrie, eine akzeptable Richtigkeit nur bei Verwendung von Eichstandards zu erhalten, durch die Verbesserung der Fotoplattenauswertung zu einem wesentlichen Anteil gemindert. Bei kleinen Probenanteilen -ppm Bereich- sind Abweichungen bis Faktor 2 meist tolerierbar.

Mit diesen Ergebnissen bleiben die Stärken der Funken-Massenspektrometrie, alle Elemente mit hoher Nachweisstärke nebeneinander und gleichzeitig nachzuweisen, voll erhalten. Eine ihrer Schwächen, die mangelnde Richtigkeit des Analysewertes, ist erheblich reduziert.

Damit besteht die Hoffnung, daß dieses wichtige Analyseverfahren an Bedeutung gewinnt.

## 6. Literatur

1. L. Radermacher und H.E. Beske:

Verbesserung der leitprobenfreien Analyse in der Funken-Massenspektrometrie durch vollständige Nutzung der Fotoplatteninformation,  
Berichte der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,  
JÜL - 1325 (1976)

2. L. Radermacher and H.E. Beske:

Improvement of Analysis in Spark-Source Mass Spectrometry without Standards by complete use of photoplate information,

- in: N. Daly (Ed.) Advances in Mass Spectrometry, Int. Conf. on Mass Spectr., Florence (Italy) 7 (1976)
3. H. Kaiser und H. Specker:  
Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren,  
Z. Anal. Chem. 149 (1955) 46
  4. H. Kaiser:  
Güteziffern von Analysenverfahren,  
GDCh-Fortbildungskurs: "Moderne Methoden der Mikro-  
und Spurenanalyse der Elemente", (1974)
  5. G.H. Morrison and R.K. Skogerboe: in  
G.H. Morrison (Ed.) : Trace Analysis, Physical  
Methods, Interscience Publishers New York, (1965)
  6. K. Habfast und F. Aulinger: in  
"Massenspektrometrie", H. Kienitz (Ed.),  
Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1968)
  7. E.I. Hamilton and M.J. Minski:  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 10 (1972) 77
  8. G.D. Nichols et al. :  
Anal. Chem. 39 (1967) 585
  9. W.D. Bratton and C.H. Wood:  
Appl. Spectrosc. 24 (1970) 509
  10. C.M. Judson and C.W. Hull:  
ASTM-E14 Conf. on Mass Spectrometry, (1963) 470
  11. A.J. Ahearn: in  
"Trace Characterization - Chemical and Physical",  
NBS Monograph 100, NBS Washinton D.C., (1967)  
347-376
  12. R.E. Honig: in  
"Advances in Mass Spectrometry", W.L. Mead (Ed.),  
Elsevier Amsterdam, 3 (1966) 101-129
  13. H. Kawano:  
Nippon Kagakukai Bull. 37 (1964) 697

14. F. Konishi, N. Nakamura and K. Kusao: in "Recent Developments in Mass Spectroscopy", K. Ogata and T. Hayakawa (Ed.), University of Tokyo Press, (1970) 323
15. M. Desjardins: NBS Symposium on Trace Characterization, Gaithersburg, Md., paper 66 (1966)
16. J.M. Mc Crea: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 5 (1970) 83
17. B. Chakravarty, V.S. Venkatasubramian and H.E. Duckworth: in "Advances in Mass Spectrometry", R.M. Elliot (Ed.), Pergamon Oxford, 2 (1963) 128-134
18. J.G. Gorman, E.J. Jones and J.A. Hipple: Anal. Chem. 23 (1951) 438
19. D.W. Oblas: Appl. Spectrosc. 25 (1971) 325
20. P.F.S. Jackson and J. Whitehead: Analyst (London), 91 (1966) 418
21. H.G. Short and B.J. Keene: Talanta, 13 (1966) 297
22. R.J. Conzemius and H.J. Svec: Talanta, 20 (1973) 575
23. J.C. Franklin: Time resolved Spark-Source Mass Spectrometry: The effect of spark duration on Relative Sensitivity Factors, ion density, and Precision of analysis, Document Y-1757, Union Carbide Corp., Oak Ridge (1971) 97
24. J. Franzen, W. Schönfeld and D. Stüwer: Automatic Evaluation of Photoplates in Spark-Source Mass Spectrometry, Proc. of the Int. Conf. on Mass Spectr., Brussels 1970, 5 (1971) 322

25. VARIAN-MAT, Bremen:  
Manual zur automatischen Fotoplattenauswertung für  
die KFA Jülich GmbH (1973)
26. H. Farrar IV: in  
"Trace Analysis by Mass Spectrometry", A.J. Ahearn (Ed.),  
(1972) 245
27. D. Stüwer:  
Mass Spectrometric Study of the Vacuum Arc, in:  
"Advances in Mass Spectrometry", A.R. West (Ed.)  
6 (1973)
28. J. Franzen und H. Hintenberger:  
Über die Ionenbildung im Vakuum-Hochfrequenzfunken,  
Z. Naturforschung 18a (1963) 397
29. J. Franzen and K.D. Schuy:  
Advances in Precision of Mass-Spectrometric Spark-  
Source Analysis of Conducting Materials,  
Z. Anal. Chem. 225 (1967) 295-323
30. J. Franzen: in  
"Trace Analysis by Mass Spectrometry", A.J. Ahearn (Ed.),  
(1972)
31. J. Franzen: in  
"Recent Developments in Mass Spectroscopy",  
K. Ogata and T. Hayakawa (Ed.), (1970) 296
32. V.S. Venkatasubramanian, S. Swaminathan and  
P.T. Rajagopalan:  
Studies of multiple ionization in the RF Spark and Vacuum  
vibrator arc ion sources  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 24 (1977) 207-217
33. D. Stüwer:  
Massenspektrometrie mit der Vakuumbogen-Ionenquelle:  
Automatische Auswertung der Fotoplatten und Unter-  
suchung der Ionisierungshäufigkeiten,  
Dissertation Münster, (1974)
34. D. Stüwer:  
On-line evaluation of photoplates in Spark-Source  
Mass Spectrometry  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.  
20 (1976) 387-402



35. J. Franzen and K.D. Schuy  
Improved Precision in the Evaluation of Ion-Sensitive  
Photoplates by a Computer Program,  
Z. Naturforschung 21 (1966) 1479-1488
36. H. W. Drawin:  
Zeitschr. f. Physik, 172 (1963) 429
37. L. Spitzer, R.S. Cohen und C.R. Routly:  
Phys. Rev. 80 (1950) 230
38. L. Spitzer und R. Härm:  
Phys. Rev. 89 (1953) 977
39. L. Spitzer:  
Physics of Fully Ionized Gases,  
Interscience Publishers New York, (1956)

#### Danksagung:

Die vorliegende Arbeit wurde im früheren Zentralinstitut für Analytische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH (KFA) begonnen und in der Zentralabteilung für Chemische Analysen weitergeführt und beendet. Sie entstand im Rahmen einer mehrjährigen Zusammenarbeit mit dem Zentrallabor für Elektronik der KFA.

Wir möchten uns bei den Leitern und allen Mitarbeitern der genannten Einrichtungen herzlich bedanken. Unser besonderer Dank gilt den Herren Ing. (grad.) F.G. Melchers und G. Frerichs, die mit Ihrem persönlichen Einsatz zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben.

## ANHANG

### Programmbeschreibung: ZION und ZOUT

Diese beiden Programme sind aus der beschriebenen, umfangreichen Untersuchung über die automatische Fotoplattenauswertung in der Funken-Massenspektrometrie hervorgegangen.

Hinweis! Alle hier nicht näher erläuterten Namen für Datenfiles, Unterprogramme und Systemunterprogramme sind im Literaturzitat 24 ausführlich erläutert!

### Programm ZION

(Autor: L. Radermacher)

Konzentrationsberechnung für eine vollständige Analyse unter Berücksichtigung aller meßbaren Ladungszustände der Isotope mit Hilfe der mittleren Ionenladungszahl  $Z_j$ .

Files: IDAT (34), ELEM (31), KONZ (35), KORR (36)

<u>Common:</u>	IDAT (320)	aus File IDAT
	KONZ (99,6,3)	aus File KONZ
	ISYM (100)	} aus File ELEM
	IATG (100)	
	TRANS (644)	

Bedeutung für ZION:

IDAT (34)	} siehe Literaturzitat: 24
KONZ (35)	
ELEM (31)	
KORR (36)	

TRANS Der Datenfile TRANS enthält die Zahlenwerte der ursprünglich vorhandenen Ladungszustände (max. 3) sowie der evtl. nachgeschobenen Ladungszustände. Zusätzlich wird der Zahlenwert des zugehörigen Scheitelpunktes der Parabel vermerkt. Diese Angaben werden zum Ausdruck im Programm ZOUT benötigt.

Unterprogramme: STOR, LINK, READ, WRITE

Diese Programme sind Systemunterprogramme

### Beschreibung

Diese Programmbeschreibung kann zum tieferen Verständnis nur im Zusammenhang mit der Darstellung im Hauptteil dieses Berichtes gesehen werden!

Zunächst werden die Intensitätswerte aller Isotope für maximal 6 Ladungszustände in Gewichtsteile umgerechnet.

Es folgt die Festlegung des für den Programmablauf gültigen Matrixelements, das im Normalfall mit der physikalischen Matrix identisch ist. Diese Festlegung erfolgt nach folgenden Bedingungen. Es müssen drei Ladungszustände, die nicht unbedingt die ersten drei oder aufeinander folgende sein müssen, vorhanden sein, aus denen eine Parabel bestimmt wird. Aus physikalischen Gründen sind nur positive Scheitelwerte und Öffnungen zugelassen. Von den Elementen, die diese Bedingungen erfüllen, wird dasjenige zum Matrixelement erklärt, das die größte Intensität im Parabelscheitelwert aufweist.

Dann wird eine Schleife über alle Elemente durchlaufen, die für jedes gemessene Verunreinigungselement die Konzentrationsberechnung durchführt. Die Elementschleife wird erstmals für das gerade festgelegte Matrixelement durchlaufen, weil für dieses Element die wichtigste und zentrale Kenngröße bestimmt wird, die "mittlere Ionenladungszahl"  $Z_j$  (Gl. 5-10). Diese Kenngröße muß bei jedem weiteren Durchlaufen der Elementschleife für die Konzentrationsberechnung der Verunreinigungselemente bekannt sein.

Die Elementschleife beginnt mit der Abfrage, ob für das gerade aktuelle Element eine Konzentration oder eine Nachweisgrenze bestimmt werden soll oder aber kein Isotop dieses Elements aus-

wertbar ist. Zunächst soll hier eine normale Konzentrationsberechnung verfolgt werden.

Der erste Schritt besteht in der Indizierung der für das aktuelle Element gemessenen Ladungszustände d.h. es wird festgehalten, in welchen Ladungszuständen, beginnend bei 1 bis maximal 6, das Element gemessen wurde. Es werden drei Ladungszustände zur Festlegung der Parabelkennwerte Scheitelwert und Öffnung benötigt. Es müssen nicht unbedingt die ersten drei und aufeinander folgende Zustände sein. Wurden nur zwei oder gar nur ein Ladungszustand gemessen, wird eine andere Festlegung der Parabelkennwerte getroffen, die später erläutert wird. Es soll zunächst der Normalfall mit drei vorhandenen Ladungszuständen dargestellt werden.

Aus den Intensitäten der drei Ladungszustände lassen sich der Scheitelwert und Öffnungsparameter der Elementparabel eindeutig bestimmen. Diese Intensitäten sind vorher für jeden Ladungszustand elementspezifisch mit Faktoren der Ionisierungsenergie unter Berücksichtigung des Matrixeffektes korrigiert worden (Gl. 1-4). Es steht dann eine exakte Parabel zur Verfügung, die von der elementspezifischen Ionisierungsenergie unabhängig ist und mit den Parabeln der anderen Elemente direkt vergleichbar ist.

Außer den bereits erwähnten Bedingungen für die Parabelkennwerte (Scheitelwert und Öffnung positiv) muß der Scheitelwert auch kleiner als  $Z_j$  sein. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, wird nach bestimmten Kriterien ein Ladungszustand verworfen und statt dessen - falls gemessen - ein weiterer Ladungszustand nachgeschoben. Es erfolgt eine erneute Bestimmung der Parabelkennwerte aus drei Ladungszuständen. Ist kein weiterer Ladungszustand gemessen worden, wird in die Konzentrationsberechnung aus nur zwei vorhandenen Ladungszuständen verzweigt. Die Kriterien, nach denen ein bestimmter Ladungszustand ausgeschieden wird, erfolgt aufgrund einer geeigneten Meßzahl aus Standardabweichung und Isotopenzahl im jeweiligen Zustand.

Es folgt (siehe Verfahrensschritt 2 der Konzentrationsbestimmung

im Hauptteil) die Korrektur des Öffnungsparameters nach der empirischen Formel, die die Öffnung als Funktion von  $Z_i$  und den Scheitelwerten von Matrix und Verunreinigung beschreibt (Gl.13). Jetzt wird die Berechnung eines sog. "partiellen"  $Z_i$  des aktuellen Verunreinigungselementes (Gl.14) durchgeführt, d.h. es wird aus dem Scheitelwert und dem nach Gl.13 bestimmten Öffnungsparameter ein  $Z_i$  berechnet. Weicht dieses  $Z_i$  der Verunreinigung um mehr als einen vorwählbaren Prozentsatz vom  $Z_i$  der Matrix ab, wird der Scheitelwert mit der zugehörigen Öffnung (Gl.13) so lange variiert, bis die vorgegebene Toleranzgrenze unterschritten wird. Zusätzlich ist sichergestellt, daß der Scheitelwert unterhalb eines vorwählbaren Bereichs von  $Z_i$  bleibt, weil Gl.13 für einen Scheitelwert  $Z_i$  eine Polstelle aufweist.

Aus der jetzt durch Öffnungsparameter und Scheitelwert festgelegten Parabel wird die Intensität im ausgezeichneten "Ladungszustand"  $Z_i$  ermittelt. Anschließend wird noch eine Korrektur dieser Intensität vorgenommen, in der der aus formalen Gründen in Verfahrensschritt 1 der Konzentrationsbestimmung (siehe Hauptteil) eingeführte gleichmäßige Anstieg der Ionisierungsenergien den elementspezifischen Energien wieder angeglichen wird. Diese Rückkorrektur wird durch die individuell für jedes Element zu berechnende Summe aller mit den Ionisierungsenergien bewerteten Ladungsintensitäten (einschließlich der Neutralteilchen) erreicht.

Es folgen einige vorbereitende Rechnungen für den Ausdruck des vollständigen Analyseprotokolls im Programm ZOUT. Am Ende der Elementschleife wird die Summe der Intensitäten für alle Elemente berechnet, soweit diese kein Presszusatz sind (Ordnungszahl des Presszusatz-Elementes in IDAT (35) aus File IDAT).

Liegen für ein Element ursprünglich nur zwei Ladungszustände vor (z.B. durch hohe Ionisierungsenergien) oder ergaben sich bei vorliegenden drei Ladungszuständen ungültige Parabelkennwerte auch nach eventuellem Nachrücken weiterer vorhandener Ladungszustände, so läßt sich über die Verknüpfung vom Scheitelwert als Funktion der Öffnung mit dem bekannten  $Z_i$  der Matrix iterativ



eine Elementparabel festlegen. Mit den Parabelkennwerten kann dann in die bereits beschriebene normale Konzentrationsberechnung aus drei Ladungszuständen verzweigt werden. Die Konzentrationsberechnung aus zwei Ladungszuständen wird also wegen der Kenntnis des gemeinsamen Zi möglich.

Liegt für ein Element nur ein Ladungszustand vor, oder mußte einer von zweien eliminiert werden wegen ungültiger Parabelkennwerte, so wird für dieses Element die Matrixparabel benutzt und in die bereits beschriebene Konzentrationsberechnung verzweigt. Hierbei wird natürlich bewußt ein größerer Fehler in Kauf genommen.

Ist für das gerade aktuelle Element der Schleife nur eine Nachweisgrenze bestimmbar, so wird für jeden Ladungszustand getrennt die Matrixparabel durch den zugehörigen Intensitätswert gelegt und der im "Ladungszustand" Zi ermittelte Wert festgehalten. Als Nachweisgrenze im Analyseprotokoll wird der Wert des Ladungszustandes verwendet, der bei obiger Prozedur ein Minimum ergibt. Hier liegt der Gedanke zugrunde, daß eine Konzentrationsberechnung aus 1 Ladungszustand nach dem gleichen Verfahren erfolgen würde.

Nach dem Abspeichern der Parabelkennwerte der Matrix in IDAT folgt die eigentliche Normierung auf die Summe der Intensitäten für alle Elemente.

Normaler Ausgang: Link nach ZOUT  
Normaler Eingang: Link von IDMOL

Das Programm kann jederzeit durch EXEC, ZION gestartet werden, solange im File KONZ sinnvolle Werte stehen.

Sprache: Fortran IV

Programm      ZOUT

(Autor: L. Radermacher)

Seitenweises Ausdrucken des vollständigen Analyseprotokolls mit den durch ZION berechneten Konzentrationen und Nachweisgrenzen. Das Protokoll umfaßt umfangreiche Zusatzinformationen über die Ladungszustände, Anzahl der Isotope und Linien, die zum Analysewert geführt haben. Die Zahlendarstellung der Ergebnisse wird auf signifikante Ziffern beschränkt (gesteuert durch den Parameter NSIG aus IDAT (39)).

Files:    IDAT (34)

Common: IDAT (40), LIST (10), LKONZ (10), IPROB (20), NICHT (10),  
NOTE (10,3),  
sind die ersten 120 Daten aus File IDAT

          IDAT (200), KONZ (99, 6, 3), ISYM (100), TRANS (644)

Bedeutung für ZOUT:

IDAT (2)	Anzahl der Elemente
IDAT (32)	Grenz- Standardabweichung für Bemerkung INHOMOGEN
IDAT (33)	Grenz- Standardabweichung für Bemerkung SEHR INHOMOGEN
IDAT (34)	Anzahl auszudruckender <b>Analyseprotokolle</b>
IDAT (35)	Ordnungszahl des Presszusatzes
IDAT (36)	Plattennummer
IDAT (37)	Analysennummer
IDAT (38)	Grenzkonzentration, unterhalb der der Ausdruck von Nachweisgrenzen unterdrückt wird
IDAT (39)	Steuerzahl für die Genauigkeit der Zahlendar- stellung = 1: nur Endziffer: 1,3 = 2: nur Endziffer: 1,2,5 = 3: nur Endziffer: 1,15,2,3,4,6,8 = 4: zwei signifikante Stellen = 5: drei signifikante Stellen

LIST	Liste der Blindwerte - Elemente
LKONZ	Liste der zugehörigen Blindwert-Konzentrationen
IPROB	Probenbezeichnung (max. 40 Zeichen)
NICHT	Liste nicht stabil vorhandener Elemente
NOTE	Auszudruckende Bemerkungen
IDAT2 (200)	nicht belegt, wurde aus programmtechnischen Gründen angelegt
KONZ (99,6,3)	Konzentrationstabelle
ISYM (100)	Elementsymbole aus File ELEM
TRANS (644)	siehe Programm ZION

Unterprogramme:

WANDL	Wandlung einer Zahl in ein vorgegebenes Druckformat
XWANDL	Beschränkung auf bestimmte Folgen von Endziffern
DATSW	Abfrage der Bitschalter
STOR	} Systemunterprogramme
LINK	
READ	
WRITE	

Beschreibung:

Zunächst wird die Überschrift der vollständigen massenspektrometrischen Analyse ausgegeben.

In einer Schleife über alle Elemente folgt der Ausdruck der Konzentration bzw. Nachweisgrenze mit folgenden wichtigen Zusatzinformationen. Zu den Konzentrationsangaben werden die Ladungszustände (maximal 3) angegeben, aus denen die Konzentrationsberechnung vorgenommen wurde. Sind Ladungszustände nachgeschoben worden wegen nicht gültiger Parabelkennwerte, so werden diese Ladungszustände mit einer Klammer gekennzeichnet. Zusätzlich wird vermerkt, wieviel Linien und Isotope im jeweiligen

Ladungszustand ausgewertet wurden.

Wird eine Nachweisgrenze ausgegeben, so wird zusätzlich der Ladungszustand angegeben, aus dem diese Nachweisgrenze berechnet wurde (siehe Programmbeschreibung ZION).

Elemente mit Nachweisgrenzen unterhalb IDAT (38) und nicht vorhandene Elemente (NICHT) werden unterdrückt. Es werden folgende Bemerkungen ausgedruckt:

NICHT AUSWERTBAR	keine Ladung auswertbar
INHOMOGEN	Standardabweichung größer IDAT (32)
SEHR INHOMOGEN	Standardabweichung größer IDAT (33)
IONENQUELLE	Blindwertelement aus LIST unterhalb Konzentration an LKONZ (Memory-Effekt)
PRESSZUSATZ	für Ordnungszahl IDAT (35)

Die gewünschte Zahlendarstellung (IDAT (39)) wird durch die Unterprogramme XWANDL und WANDL erzeugt.

Die Zeilen werden in Fünferblöcken ausgegeben, bei einer neuen Seite wird eine Kurzüberschrift wiederholt.

#### Normaler Ausgang:

Bitschalter 12:	LINK nach WIDAT
Bitschalter 15:	LINK nach DLIDA
Bitschalter 14:	LINK nach DKONZ

sonst: Sprung in Bedienungsteil von PHOMAT durch CALL LINK (0)

Normaler\_Eingang:

Link von ZION

Programm ZOUT kann sinnvoll nur durch EXEC, ZION neu gestartet werden

Sprache: Fortran IV

Die Programmbeschreibung der zugehörigen Unterprogramme WANDL und XWANDL sind im Literaturzitat 24 unter DRU1 ausführlich beschrieben.

Anschließend ist ein Musterprotokoll einer vollständigen massenspektrometrischen Analyse beigelegt so, wie es von ZOUT ausgedruckt wird.



## VOLLSTAEENDIGE MASSENSPEKTROMETRISCHE ANALYSE

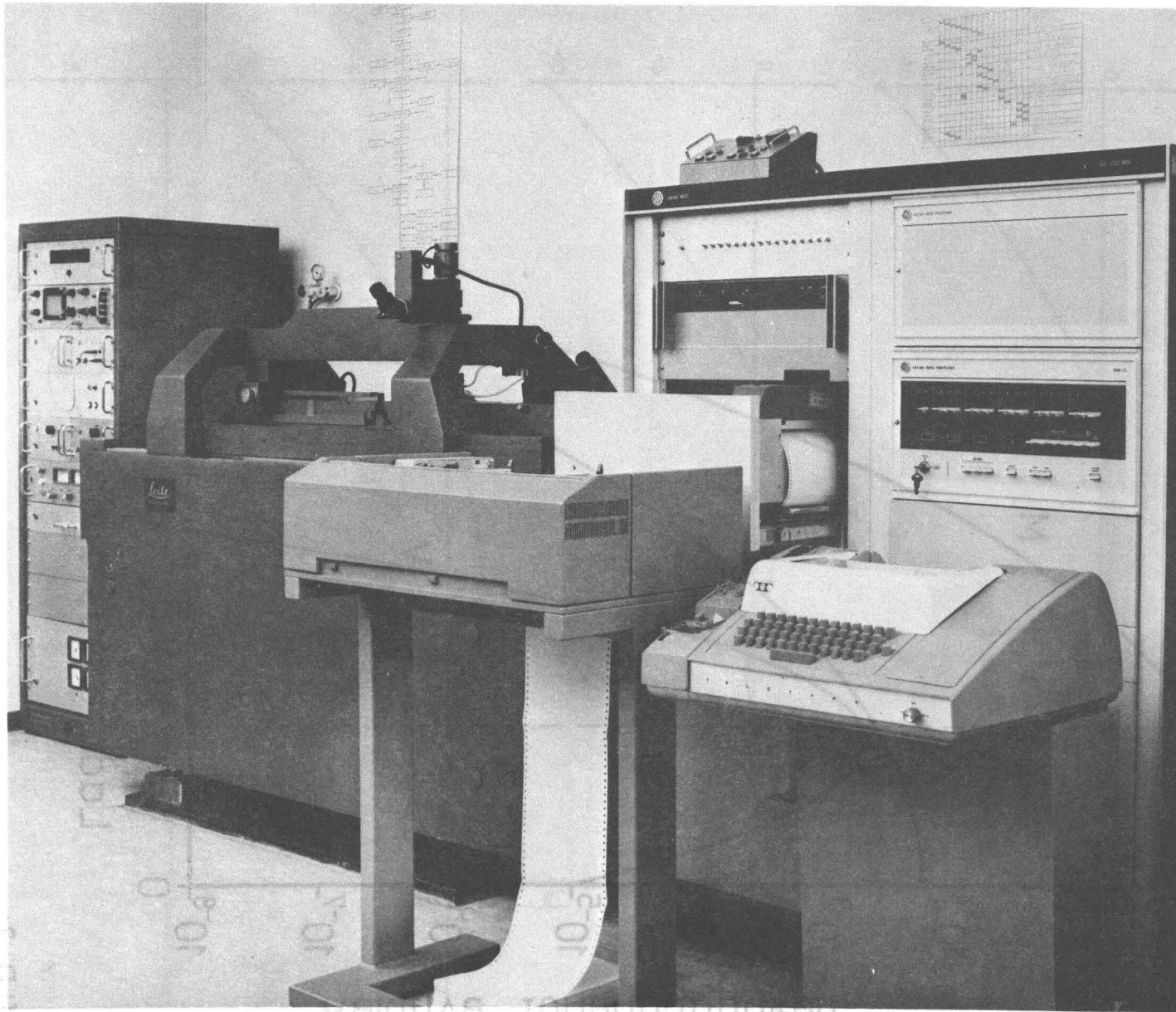
ANALYSE 842 PLATTE 581 PROBENBEZEICHNUNG

NICHT AUSGEDRUCKTE ELEMENTE HABEN NACHWEISGRENZEN UNTER 0.000 000 01

S=SCHWELLENWERT LAD=LADUNGSZUSTAND IS=ISOTOPENZAHL LI=LINIENZAHL  
BEMERKUNGEN SEHR 'INHOM'OGEN 'ION'ENQUELLE NICHT 'AUSW'ERTBAR

ELEMENT	GEWICHTSTEILE	S	LAD	IS	LI	LAD	IS	LI	LAD	IS	LI	BEMERKUNG
1 H												NICHT AUSW
2 HE												NICHT AUSW
3 LI												NICHT AUSW
4 BE	<0.000 000 301		1									
5 B	<0.000 000 123		1									
6 C	<0.000 142		1									
7 N	0.000 108	1.82	1	2	9	0	0	0	0	0	0	
8 O	0.000 014 3	1.82	1	1	5	0	0	0	0	0	0	
9 F	0.000 000 250	1.82	1	1	3	0	0	0	0	0	0	
10 NE	<0.000 000 428		2									
11 NA	0.000 009 00	1.82	1	1	4	0	0	0	0	0	0	
12 MG	<0.000 000 615		1									
13 AL	0.002 77	.58	1	1	5	2	1	5	(3)	1	2	
14 SI	0.000 001 35	1.13	1	1	3	2	1	3	3	1	2	
15 P	0.000 000 266	.58	1	1	2	2	1	2	0	0	0	
16 S	0.000 002 19	1.41	1	1	6	2	1	4	3	1	2	
17 CL	0.000 005 80	1.40	1	1	3	2	1	4	3	2	5	
18 AR	<0.000 002 14		2									
19 K	0.000 010 4	1.68	1	2	6	3	1	3	0	0	0	
20 CA	0.000 001 46	1.34	1	1	3	2	1	4	0	0	0	
21 SC	<0.000 001 01		2									
22 TI	<0.000 000 754		2									
23 V	<0.000 313		2									
24 CR	<0.000 011 3		2									
25 MN	<0.003 79		2									
26 FE	0.000 000 995	.96	1	1	2	3	1	2	0	0	0	
27 CO	<0.000 001 47		2									
28 NI	<0.000 002 76		2									
29 CU	<0.000 002 06		2									
30 ZN	<0.000 006 13		2									
31 GA	0.000 001 14	1.64	1	2	3	2	2	3	0	0	0	
32 GE	<0.000 004 38		3									
33 AS	<0.000 001 91		2									
34 SE	<0.000 005 76		2									
35 BR	0.000 006 10	1.46	1	2	6	2	2	6	3	1	3	





**Bild 1: ANLAGE ZUR AUTOMATISCHEN FOTOPLATTENAUSWERTUNG  
(LEITZ-MAT KOMPARATOR PAM 2 MIT VARIAN-RECHNER 620/1)**

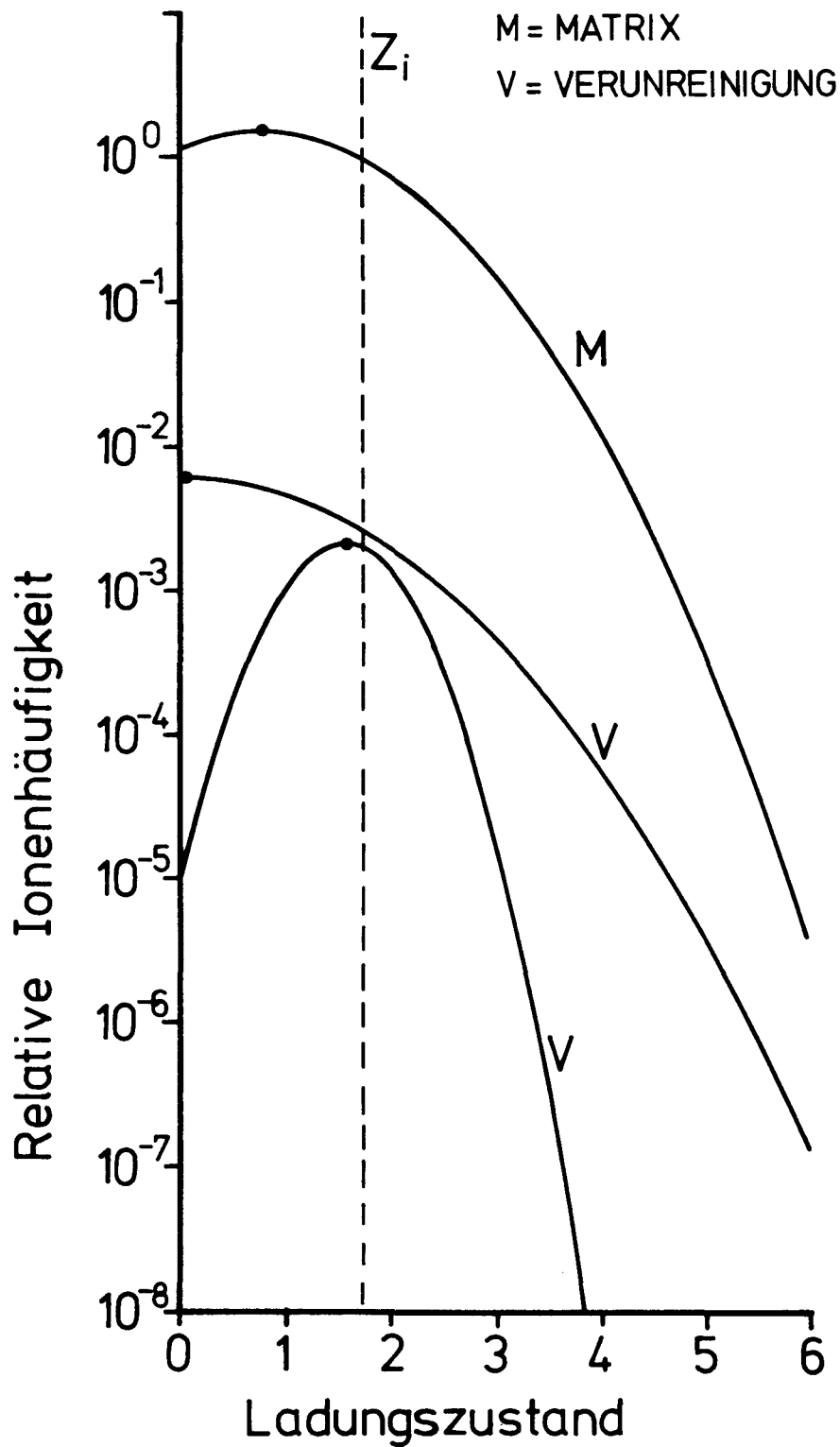


BILD 2:  
 SYSTEMATISCHER ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEN  
 PARABELKENNWERTEN INNERHALB EINER MATRIX

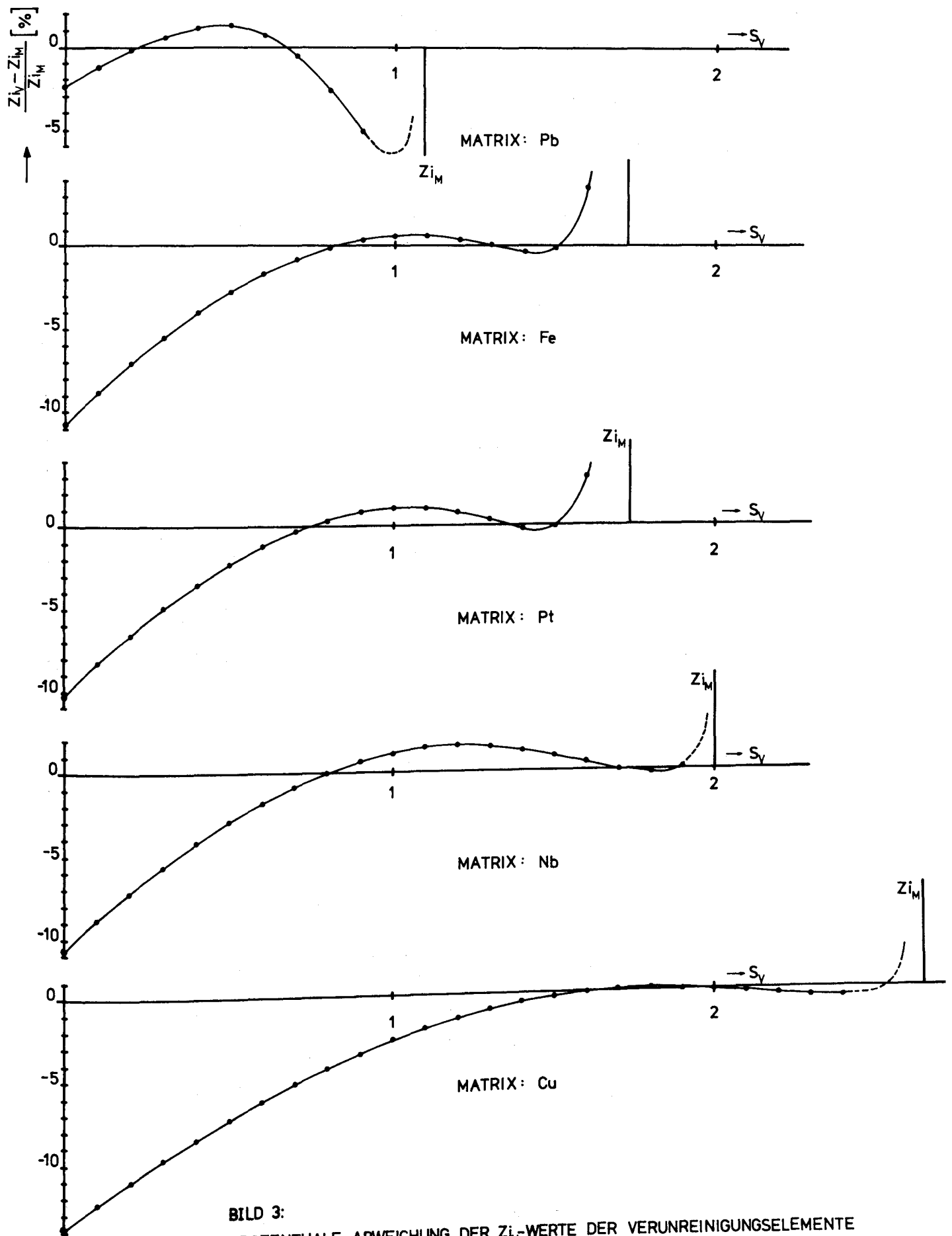
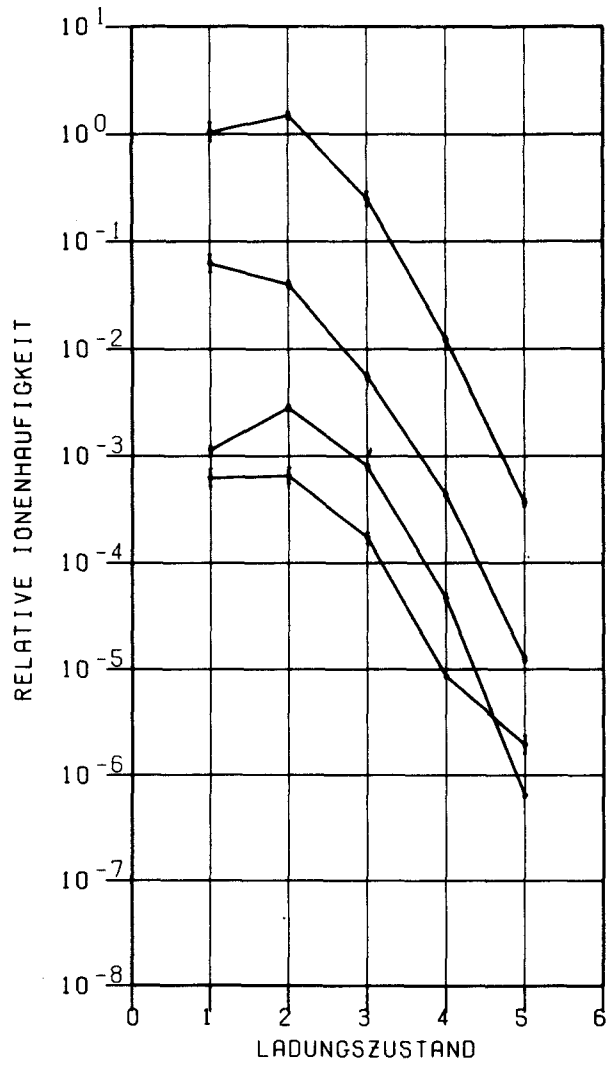
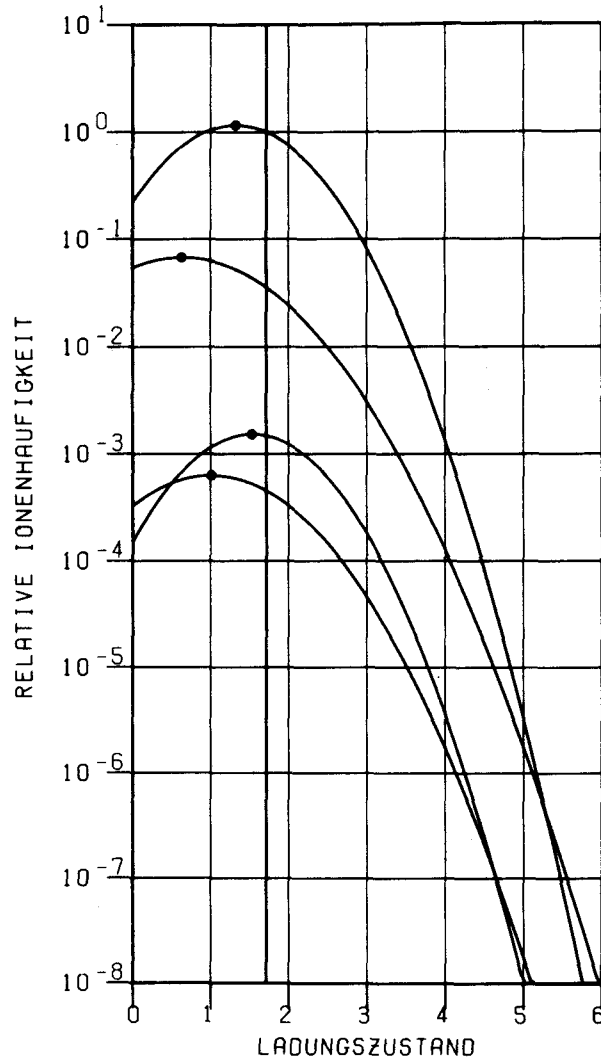


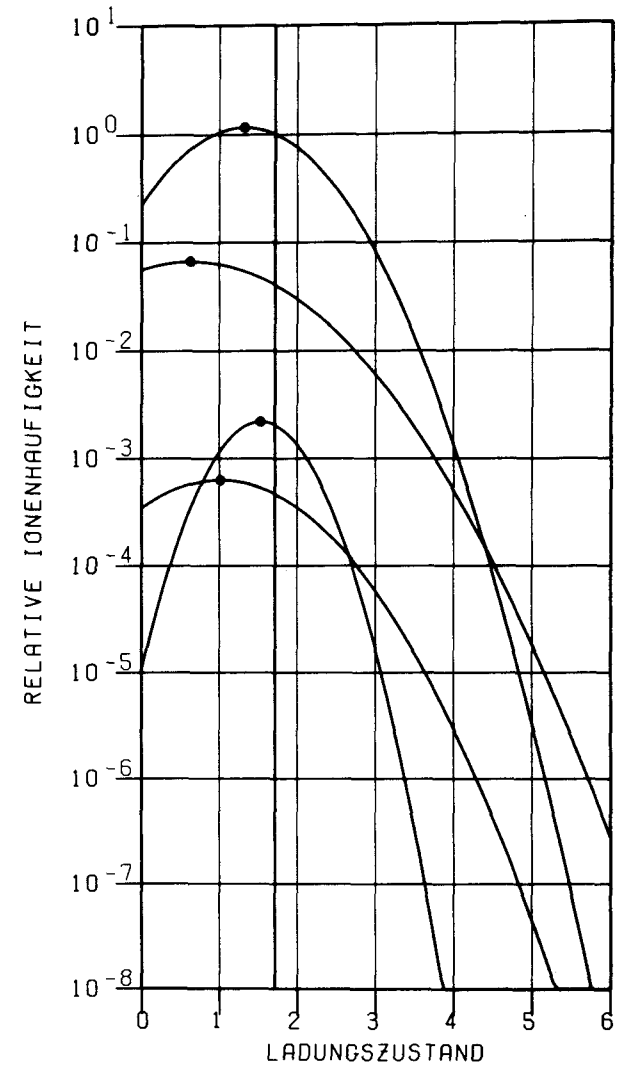
BILD 3:  
 PROZENTUALE ABWEICHUNG DER  $Z_{iV}$ -WERTE DER VERUNREINIGUNGSELEMENTE  
 VOM  $Z_{iM}$ -WERT DER MATRIX ALS FUNKTION DES CHARAKTERISTISCHEN  
 SCHEITELWERTES DER VERUNREINIGUNGEN ( $S_V$ )



RELATIVE IONENHAUFIGKEIT ALS FUNKTION DES LADUNGSZUSTANDES  
 BILD 1: FE (NBS 1263) • NH.V.TI EXPERIMENTELLE TEMPERATUR



RELATIVE IONENHAUFIGKEIT ALS FUNKTION DES LADUNGSZUSTANDES  
 BILD 1: FE (NBS 1263) • NH.V.TI NORMIERTE IONISIERUNGSENERGIE



RELATIVE IONENHAUFIGKEIT ALS FUNKTION DES LADUNGSZUSTANDES  
 BILD 1: FE (NBS 1263) • NH.V.TI NORMIERTER LADUNGSCHWERPUNKT

BILD 4:

VERFAHRENSCHRITTE DER NEUEN KONZENTRATIONSBESTIMMUNG

Fe (NBS 1263)

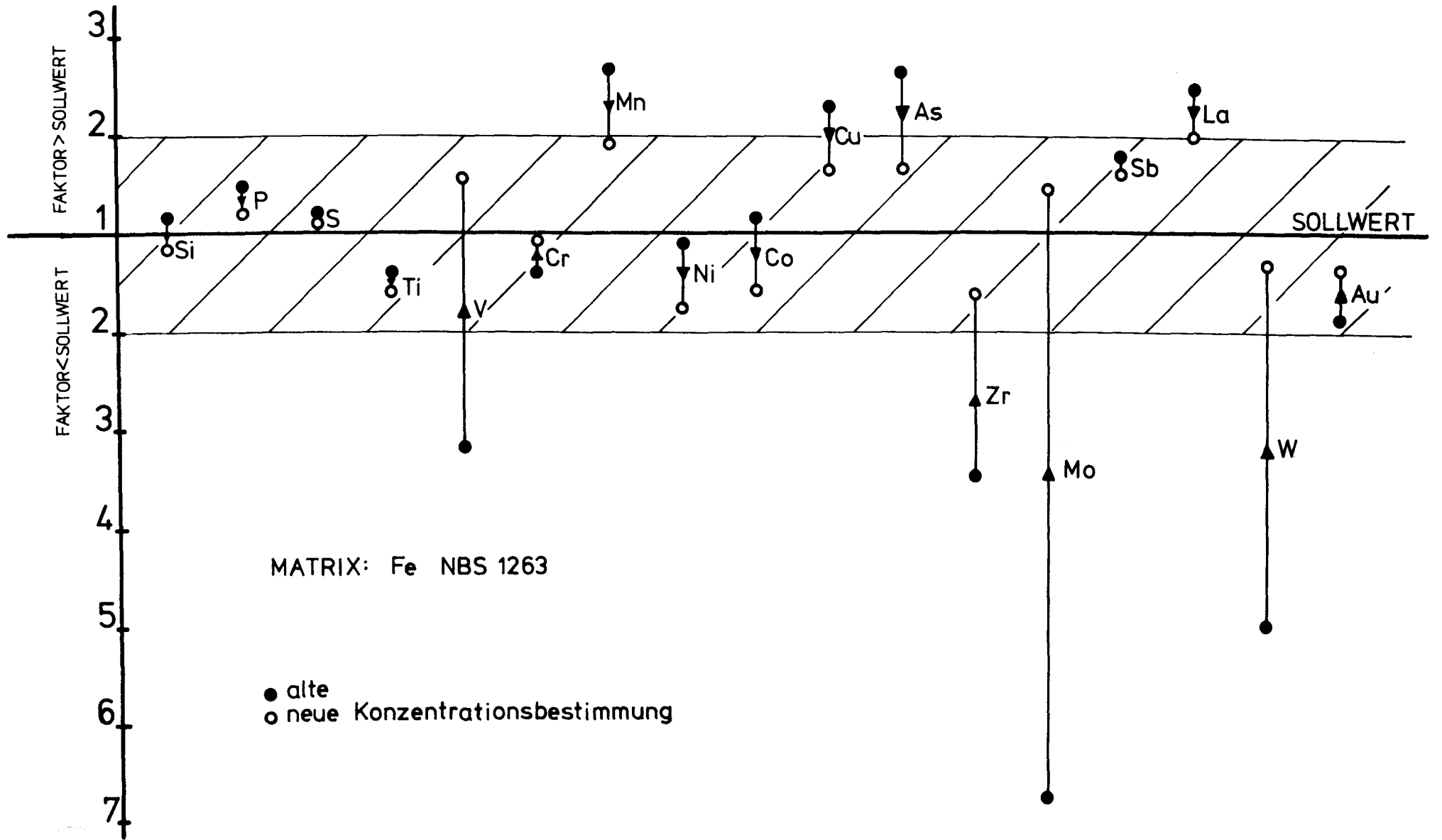


BILD 5: ABWEICHUNG DES ANALYSEERGEBNISSES VOM SOLLWERT