(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) 202 777

Int.Cl.³ 3(51) H 01 J 61/09

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP H 01 J/ 2316 238 (22) 09.07.81 (44) 28.09.83

(71) siehe (72)
(72) GOHLKE, HORST;KOWOLLIK, GERD, DR.RER.NAT. DIPL.-PHYS.; ZIRKEL, HELMUT, DD
(73) siehe (72)
(74) KOMBINAT VEB NARVA "ROSA LUXEMBURG" BFSL 1017 BERLIN EHRENBERGSTR. 11-14

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOHLKATHODEN FUER SPEKTRALLAMPEN

(57) Hohlkathodenlampen werden in technischen Analysengeräten, z. B. Atomabsorptionsspektrometern, zur Erzeugung des Atomlinienspektrums der zu bestimmenden Elemente eingesetzt. Die technische Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Hohlkathoden mit Elementen, die eine relativ hohe Affinität zu Sauer- und Wasserstoff aufweisen und/oder schwierig mechanisch bearbeitbar sind, zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einem vorgefertigten Becher aus Gebrauchsmetall das zur Atom-Strahlung anzuregende Element rein oder mit Legierungsbestandteilen und/oder in Form von Verbindungen erschmolzen wird. Als besonders vorteilhaft hat sich der Zusatz von 0,1 – 5 Masse-% leicht flüchtiger Verbindungen des anzuregenden Elementes, beispielsweise Chloriden oder Nitraten, erwiesen.

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) 202 777

Int.Cl.³ 3(51) H 01 J 61/09

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP H 01 J/ 2316 238 (22) 09.07.81 (44) 28.09.83

(71) siehe (72)
(72) GOHLKE, HORST;KOWOLLIK, GERD, DR.RER.NAT. DIPL.-PHYS.; ZIRKEL, HELMUT, DD
(73) siehe (72)
(74) KOMBINAT VEB NARVA "ROSA LUXEMBURG" BFSL 1017 BERLIN EHRENBERGSTR. 11-14

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOHLKATHODEN FUER SPEKTRALLAMPEN

(57) Hohlkathodenlampen werden in technischen Analysengeräten, z. B. Atomabsorptionsspektrometern, zur Erzeugung des Atomlinienspektrums der zu bestimmenden Elemente eingesetzt. Die technische Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Hohlkathoden mit Elementen, die eine relativ hohe Affinität zu Sauer- und Wasserstoff aufweisen und/oder schwierig mechanisch bearbeitbar sind, zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einem vorgefertigten Becher aus Gebrauchsmetall das zur Atom-Strahlung anzuregende Element rein oder mit Legierungsbestandteilen und/oder in Form von Verbindungen erschmolzen wird. Als besonders vorteilhaft hat sich der Zusatz von 0,1 – 5 Masse-% leicht flüchtiger Verbindungen des anzuregenden Elementes, beispielsweise Chloriden oder Nitraten, erwiesen.

Zur PS Nr. 202 777
ist eine Zweitschrift erschienen.
(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Hohlkathoden für Spektrallampen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Hohlkathodenlampen werden in technischen Analysengeräten, z. B. Atomabsorptionsspektrometern, zur Erzeugung des Atomlinienspektrums der zu bestimmenden Elemente eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Konstruktion einer Hohlkathodenlampe als spektrale Strahlungsquelle nach einer bekannten Konstruktion ist in der DE-AS 1589414 beschrieben. Der Kathodenkörper besteht aus dem anzuregenden Element oder das Element ist in der Bohrung des Kathodenkörpers als innere Wandung enthalten. Es wurden verschiedene Lösungen angeboten, bei welchen metallische Elemente in reiner Form oder in Form von Legierungen als Kathodenwerkstoffe eingesetzt werden.

In der DE-AS 1539451 werden in einem Kathodenbecher aus Aluminium oder Graphit die Elemente, wie Wolfram, Tantal oder Edelmetalle in die Bohrung als Draht, Blech oder Blechstreifen eingebracht, wobei die Bohrung gegebenenfalls mit Bohrungen bzw. Riefen versehen sein kann.

In der DE-AS 1963689 wird Tellur oder eine Tellur-Zinn-Legierung in einen Graphittiegel als Rohling erschmolzen und durch Abdrehen auf die erforderlichen Abmessungen einschließlich Bohrung gebracht. Die paßgerechten Kathoden werden mechanisch in Kupferbecher eingebracht und die Lampe damit aufgebaut. Weiterhin werden in der DE-AS 17644919 geeignete Kathodenkörperanordnungen aus mechanisch vorgefertigten metallischen Teilen beschrieben.

Für die Elemente Arsen, Tellur, Selen, Schwefel und Phosphor wird ein Verfahren in der DE-OS 2228536 beschrieben. Bei diesen Elementen mit hohem Dampfdruck werden die Kathodenkörper durch Gießen oder auf pulvermetallurgischem Wege hergestellt, wobei ebenfalls geeignete Legierungspartner für diese Elemente angegeben werden. Die Kathodenkörper werden gleichfalls in Zylinderfassungen mechanisch, beispielsweise unter Zwischenlegen von Aluminiumfolie eingepreßt.

Bei allen beschriebenen Verfahren wird der metallische Kathodenkörper unter Verwendung des zur Strahlung anzuregenden Elementes in seiner elementaren Form durch aufwendige mechanische Bearbeitungsverfahren hergestellt. Die Intensität der für die Anwendung benötigten Element-Resonanzstrahlung bei einheitlichen Lampendimensionen und elektrischen Kennwerten wird durch Anregung der zerstäubten oder verdampften Element-Atome erzeugt.

Die sehr unterschiedlichen Konzentrationen der Atome, bedingt durch die Dampfdrücke der anzuregenden Elemente sowie durch Partialdampfdruckerniedrigungen bei Einsatz von Legierungen, können bei Verwendung der genannten Verfahren für die Herstellung der Hohlkathodenlampen nicht befriedigen. Besonders bei Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe

des Periodensystems müssen relativ niedrige Legierungsanteile des anzuregenden Elementes zur Gewährleistung der Stabilität gegenüber Luft verwendet werden, wodurch unzureichende Werte der Strahlungsintensität und der Stabilität erzielt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein einfaches Herstellungsverfahren für die Hohlkathodenlampen mit hoher Strahlungsausbeute des anzuregenden Elementes bei ausreichender Stabilität der Strahlung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zum Herstellen von Hohlkathoden mit Elementen, die eine relativ hohe Affinität zum Sauerstoff und/oder Wasserstoff aufweisen und/oder schwierig mechanisch bearbeitbar sind, zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einem vorgefertigten becherförmigen Gefäß das zur Atomstrahlung anzuregende Element rein oder mit ein oder mehreren Legierungsbestandteilen oder aus Verbindungen erschmolzen wird.

Das Verfahren ist besonders für Elemente der 1., 2. und 3. Gruppe des Periodensystems anwendbar. Zur Erhöhung der Atom-Strahlungsintensität des anzuregenden Elementes werden Anteile von 0,01 - 5 % leicht flüchtiger Verbindungen eines Elementes mit einem Linienabstand von $\pm$ 5 nm zur vorzugsweise benutzten Resonanzlinie des anzuregenden Elementes und/oder leicht flüchtige Verbindungen des anzuregenden Elementes, beispielsweise in Form von Halogeniden, vor-

zugsweise Chloriden und/oder Nitraten mit eingebracht und eingeschmolzen. Es ist vorteilhaft, daß ein Entladungsgefäß mit einem Verhältnis Durchmesser zu Länge von mindestens 1 : 3 eingesetzt wird. Dieses Verhältnis gewährleistet eine ausreichende Füllung der Elektrode. Ebenso vorteilhaft ist es, den Schmelzprozeß unter Vakuum oder Schutzgasatmosphäre zur Verhinderung der Oxidation und unter Anwendung eines Zonenschmelzverfahrens durchzuführen. Das Zonenschmelzverfahren verhindert die Hohlraumbildung, die durch diskontinuierliche Volumenänderung der Schmelze auftreten kann. Bei der Verwendung von Legierungsbestandteilen ist zu beachten, daß nur solche eingesetzt werden, deren Spektrallinien einen Wellenlängenabstand zum anzuregenden Element von mindestens 5 nm aufweisen.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren vorgestellt, mit welchem Hohlkathodenlampen mit einem vertretbaren Bearbeitungsaufwand hergestellt werden können und bei welchem auch bei niedrigen Gehalten des anzuregenden Elementes in der Kathode ausreichende Strahlungsintensitäten nach Zünden der Hohlkathodenentladung erreicht werden. Mit diesem Verfahren können auch Hohlkathoden von Elementen hergestellt werden, die bisher eines komplizierten Verfahrens bedurften wegen ihrer Affinität zu Sauer- und Wasserstoff sowie wegen der schwierigen mechanischen Bearbeitung.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Zur Herstellung einer Natrium-Hohlkathodenlampe werden Elektrodenbecher aus einem Gebrauchsmetall, wie z. B. Eisen, durch mechanische Bearbeitung auf die Maße Durchmesser zur Höhe 1 : 3, Durchmesser beispielsweise 8 mm, hergestellt. Das metallische Natrium wird zusammen mit einem geeigneten Legierungsbestandteil, beispielsweise Zink, in Form von Metallstücken in den Elektrodenbecher eingefüllt. Zur Erhöhung der Strahlungsintensität des anzuregenden Elementes wird leichtflüchtige Natriumverbindung, z. B. NaCl zugegeben. Die Verbindung wird durch Zusammenschmelzen von 2,5 - 10 Masse% Natrium und 97,5 - 90 Masse% Zink unter Zusatz von 0,01 - 5 % NaCl durch Erhitzung innerhalb weniger Minuten auf eine Temperatur von 670 - 830 K in $9{,}3 \cdot 10^3$ Pa Argon-Atmosphäre erhalten. Die Abkühlung erfolgt langsam unter Argon-Atmosphäre in Form eines Zonenschmelzverfahrens mit beispielsweise 10 K/min.

Beispiel 2

Zur Herstellung einer Barium-Hohlkathodenlampe wird wie nach Beispiel 1 verfahren. Es werden jedoch als Legierungsbestandteile elementares Barium und Aluminium in einem Masseverhältnis

Barium	5 - 20 Masse%
Aluminium	80 - 95 Masse%

und als strahlungsfördernden Zusatz eine leichtflüchtige Bariumverbindung wie $BaCl_2$ eingesetzt. Die eingesetzten Materialien werden auf eine Temperatur von 900 - 950 K bei einem Druck von $9{,}3 \cdot 10^3$ Pa Argon-Atmosphäre gebracht.

Beispiel 3

Zur Herstellung einer Bor-Hohkathodenlampe wird verfahren wie nach 1 und 2, jedoch als Legierungsbestandteile elementares Bor und Aluminium in einem Masseverhältnis

Bor	10 - 20 Masse%
Aluminium	90 - 80 Masse%

und als strahlungsfördernder Zusatz eine Chloridverbindung, z. B. NaCl mit 0,01 - 5 Masse%, zur Anwendung gebracht. Die Erhitzung erfolgt auf eine Temperatur von 850 - 1300 K unter $9,3 \cdot 10^3$ Pa Argon-Atmosphäre.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Hohlkathoden, die im wesentlichen aus einem becherförmigen Gefäß aus Gebrauchsmetall wie Eisen, Nickel oder Kupfer bestehen, in dem sich das zur Atom-Strahlung anzuregende Element befindet, dadurch gekennzeichnet, daß in einem vorgefertigten becherförmigen Gefäß das zur Atom-Strahlung anzuregende Element rein oder mit einem oder mehreren Legierungsbestandteilen erschmolzen wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Atom-Strahlung anzuregende Element der 1., 2. und 3. Gruppe des Periodensystems, vorzugsweise der 1. und 2. Gruppe angehört.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Atom-Strahlung des anzuregenden Elementes Anteile von 0,01 - 5 Masse% leicht flüchtiger Verbindungen des anzuregenden Elementes, wie Halogenide, vorzugsweise Chloride und/oder Nitrate, mit eingebracht und eingeschmolzen werden.

4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Atom-Strahlungsintensität des anzuregenden Elementes Anteile von 0,01 - 5 Masse% leicht flüchtiger Verbindungen eines Elementes mit einem Linienabstand von mindestens 5 nm zur vorzugsweise benutzten Resonanzlinie des anzuregenden Elementes, beispielsweise Halogenide, vorzugsweise Chloride und/oder Nitrate mit eingebracht und mit eingeschmolzen werden.

5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Entladungsgefäß mit einem Verhältnis Durchmesser zu Länge von mindestens 1 : 3 eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verhinderung von Oxidation beim Schmelzen der Schmelzprozeß unter Vakuum oder Schutzgas durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Punkt 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Spektrallinien der Atome der Legierungsbestandteile einen Linienabstand von $\pm$ 5 nm zur vorzugsweise benutzten Resonanzlinie des anzuregenden Elementes haben.

8. Verfahren nach Punkt 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zonenschmelzverfahren angewandt wird.