

von

H. H. Weinke⁺)

Institut für Analytische Chemie, Universität Wien und
Department Scheikunde, Universitaire Antwerpen

(eingelangt am 31. 3. 1980)

Einleitung

Mit der Verwendung des optischen Mikroskops wurde erstmals in den Erdwissenschaften eine In-situ-Untersuchungsmethode der Mikroanalyse angewandt. Obwohl durch Vergleich der optischen Eigenschaften von Proben mit Vergleichstandards bekannter Zusammensetzung Aussagen über den Chemismus gemacht werden können, wird dieses Instrument nicht als Werkzeug der chemischen Analyse bezeichnet. Erst mit der Einführung der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) durch Messung der in Elektronenmikroskopen emittierten Röntgenstrahlen entstand für den Analytiker, Geo- und Kosmochemiker ein Gerät für die Untersuchung der Elementzusammensetzung von mikrometerkleinen Teilchen und Bereichen in größeren Proben.

Das Interesse an Spurenelementverteilungen zwischen koexistierenden Phasen in Gesteinsproben und Meteoriten hat zur Suche nach einem mikroanalytischen In-situ-Untersuchungsverfahren geführt. Die erfolgversprechendste dieser neuen Methoden stellt die Ionenstrahlmikroanalyse (ISMA) dar, bekannt auch als Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS). Die Ionenstrahlmikrosonde wurde nach einem Konzept von Castaing und Slodzian (1) entwickelt, das eine In-situ-Massenanalyse von Mikrobereichen der Probenoberfläche eines Festkörpers erlaubt. Die wesentlichen Bestandteile des Instruments sind:

- Duoplasmatron zum Beschuß der Probenoberfläche mit feinfokussierten hochenergetischen Primärionen,
- Beschleunigung der abgelösten Sekundärionen von der Probe in das Massenspektrometer,
- Analyse nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis im Massenspektrometer und
- Detektion mit einem Elektronenmultiplier oder auf einem Fluoreszenzschirm.

Durch die Verwendung von fokussierten Primärionen ist die räumliche Punktauflösung auf der Probenoberfläche vergleichbar mit jener der ESMA. Weitere signifikante Vorteile in der Verwendung als analytisches Instrument sind:

- Die Empfindlichkeit ist nicht durch einen relativ hohen Untergrund beschränkt. Dadurch ergibt sich eine bis in den ppb-Bereich vorstoßende untere Erfassungsgrenze, die vor allem durch das Ionisationspotential des gemessenen Elements und weniger durch andere physikalische Eigenschaften beeinflußt wird.
- Auch die Bestimmung der leichten Elemente ist mit großer Empfindlichkeit und Genauigkeit möglich; selbst Wasserstoff und Lithium können untersucht werden.
- Da die ISMA eine Oberflächenuntersuchungsmethode ist, werden nicht Mittel-

+) Anschrift des Verfassers:
Dr. Helmut H. Weinke
Institut für Analytische Chemie
Währinger Straße 38
A-1090 Wien

werte aus mikrometertiefen Schichten bei der Analyse angeregt und registriert. Andererseits ermöglicht das Sputtern der Probenoberfläche die Untersuchung eines Tiefenprofils.

- Durch die Messung der Sekundärionen mittels eines hochempfindlichen Massenspektrometers können auch Isotopenverhältnisse bestimmt werden.

Die Geschichte der ISMA ist vor allem durch die instrumentelle Entwicklung bestimmt; es sei an dieser Stelle auf die umfangreiche Literatur verwiesen (2 - 7).

Grundlagen

Eine fundamentale Voraussetzung für die Entwicklung der quantitativen ISMA stellt eine konstante und hohe Sekundärionenintensität während des Primärionenbeschusses dar. Bei der Verwendung von Inertgasionen, z. B. Ar^+ , ergibt sich eine mit der Zeit exponentiell abfallende Sekundärionenausbeute. ANDERSEN (8) begründete die Verringerung der Sekundärionenströme mit dem Abbau von adsorptiv an der Probenoberfläche festgehaltenem Sauerstoff. Bei Beschuß mit einem reaktiven elektronegativen Gas, z. B. O_2^+ , hingegen wurde ein Anstieg zu einem maximalen und stabilen Sekundärionenstrom gefunden. Wird zusätzlich noch Sauerstoff mit Hilfe einer Kapillare direkt auf die Sputterstelle der Probenoberfläche gerichtet, steigen die einfach geladenen monoatomaren Sekundärionenströme um einen weiteren Faktor 10 bis 100 an (9). Analog wirkt bei der Messung von negativen Sekundärionen ein Beschuß mit elektropositiven Primärionen, z. B. Cs^+ , erhöhend und stabilisierend (10).

Diese Erscheinung haben ANDERSEN und HINTHORNE (11) als Grundlage einer Methode zur quantitativen Berechnung der ISMA-Ergebnisse herangezogen. Das Verfahren setzt voraus, daß die gesputterte Analysenstelle der Probenoberfläche einem Plasma im lokalen thermischen Gleichgewicht (local thermal equilibrium, LTE) ähnelt. Werden die Parameter T (Temperatur) und n_{e-} (Elektronendichte) sowie die Konzentration des freien Sauerstoffs als bekannt angenommen, so ist es möglich, mit der Saha-Eggert-Gleichung (11) und den inneren Zustandssummen (12) die relativen Häufigkeiten der Sputterquelle und damit der gesputterten Probenoberfläche aus der Messung der einfach geladenen Sekundärionenströme im Massenspektrum zu berechnen (13).

$$I_{M^+} = \eta_{M^+} \cdot I_p \cdot S \cdot C_M \cdot p(M^+) \cdot K \cdot \frac{Z_M^+(T)}{Z_M^0(T)} \cdot \exp\left(\frac{-E_M}{kt}\right) \quad (\text{Glg. 1})$$

I_{M^+}	... gemessene Sekundärionenintensität
η_{M^+}	... Geräteausbeute an Sekundärionen
I_p	... Primärionenstrom
S	... Sputterausbeute der Probe
C_M	... Atomanteil des Elements M
$p(M^+)$... Entweichwahrscheinlichkeit der Sekundärionen M^+
Z_M	... innere Zustandssumme (12)
E_M	... erstes Ionisationspotential (14)
T	... Parameter mit Dimension einer Temperatur
k	... Boltzmannkonstante = $8,6178 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$
K	... Proportionalitätskonstante

Die relativen Häufigkeiten werden normalisiert, um Matrixeffekte zu berücksichtigen; als analytisches Ergebnis resultiert daraus die Zusammensetzung in Atom-

prozent. Diese Vorgangsweise kann im Prinzip für alle Proben durchgeführt werden, deren Zustandssummen für alle Elemente gut bestimmt sind. In den meisten Fällen jedoch werden diese genauen Werte nicht vorliegen, weshalb auf modifizierte Näherungen mit Hilfe innerer oder aber sekundärer Standards ausgewichen wird.

Korrekturverfahren

1. Sensitivitätsfaktoren-Methode (15)

Sensitivitätsfaktoren werden in der ISMA definiert als:

$$S_i = \frac{I_{ij}/(C_i \cdot f_{ij})}{I_R/(C_R \cdot f_R)} \quad (\text{Glg. 2})$$

- S_i ... Sensitivitätsfaktor des Elements i
 I_{ij} ... Sekundärionenstrom des Isotops j des Elements i, korrigiert auf Detektortotzeit und Hintergrund
 C_i ... Atomkonzentration des Elements i
 f_{ij} ... Isotopenanteil des Isotops j am Element i

Der Index R bezieht sich auf die entsprechende Größe des Referenzelements. Derart ermittelte Sensitivitätsfaktoren können zur Berechnung der Zusammensetzung in Atomprozent verwendet werden:

$$C_i = \frac{I_{ij}/(S_i \cdot f_{ij})}{\sum_j I_{ij}/(S_i \cdot f_{ij})} \cdot 100$$

Die unbekannt Proben sollten natürlich eine sehr ähnliche Matrix zu den Standards haben, von denen die Sensitivitätsfaktoren errechnet wurden, damit die Verwendung dieser Faktoren brauchbare Ergebnisse liefert.

2. Korrekturverfahren nach MORGAN und WERNER (13, 16)

Wird der in Gleichung 1 wiedergegebene Ansatz für das Element M und ein Referenzelement R durchgeführt, beide Ausdrücke zu einander in Beziehung gesetzt und etwas umgeformt, so erhält man folgende Gleichung mit zum Großteil bekannten und beherrschbaren Parametern:

$$\frac{C_M}{C_R} = \frac{I_M^+ \cdot \eta_R^+ \cdot [Z_{M^0}(T)/Z_{M^+}(T)] \cdot \exp(E_M/kT)}{I_R^+ \cdot \eta_M^+ \cdot [Z_{R^0}(T)/Z_{R^+}(T)] \cdot \exp(E_R/kT)} \quad (\text{Glg. 3})$$

Obiger Ausdruck ergibt eine Gerade, wenn $\log(I_M^+ \cdot Z_{M^0}/C_M \cdot \eta_M^+ \cdot Z_{M^+})$ gegen E_M aufgetragen wird. Der Parameter T wird iterativ aus dem Diagramm ermittelt.

Wenn eine vollständige qualitative Analyse durchgeführt wurde, ist es nicht notwendig, irgendeine Konzentration vorzugeben, da die Zusammensetzung durch Summierung auf 100 Prozent erhalten wird. Allgemein erscheint es jedoch zuverlässiger, zwei oder mehrere Elemente - vorzugsweise Hauptelemente - mit einem anderen Analysenverfahren, z. B. ESMA, unabhängig davon zu bestimmen und als innere Standards vorzugeben.

In einer Näherung kann der Instrumentalfaktor η_M^+ als elementunabhängig angenommen werden (13). In Abbildung 1 ist die Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung anhand der Eichgeraden für die Metallphase des nickelreichen

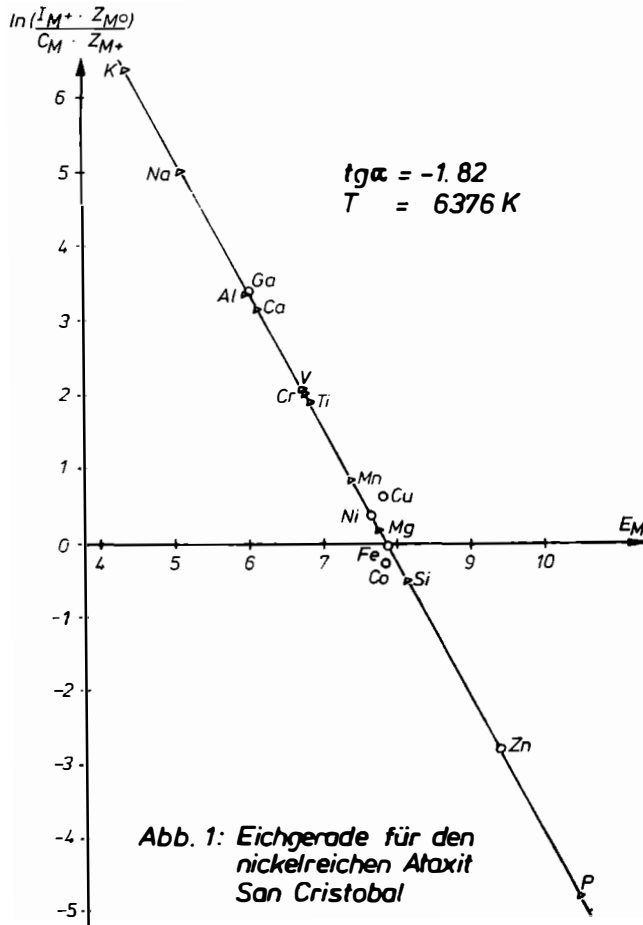


Tabelle 1: Berechnung der Metallphase des Meteorits San Cristobal

nach dem vereinfachten Korrekturverfahren nach Morgan und Werner (13)

	I_{M^+} (in aA)	I_{norm}	C_{gem}^{gew} (23)	C_{ber}^{gew}	C_{ber}^{at}	$\frac{Z_{M^0}}{Z_{M^+}}$ (12)	$\ln \frac{I_{2M^+}}{C_{2M^+}}$	E_M (14)
Na	105	1,24E-5		≤ 0,08ppm	0,19ppm	2,15	5,00	5,139
Mg	20	2,37E-6		0,38ppm	0,89ppm	0,54	0,38	7,646
Al	53	6,27E-6		0,57ppm	1,2ppm	5,92	3,40	5,986
Si	20	2,37E-6		3,5ppm	7,1ppm	1,73	-0,54	8,151
P	110	1,30E-5		450ppm	827ppm	0,54	-4,75	10,486
K	75	8,88E-6		≤ 0,03ppm	0,04ppm	2,50	6,41	4,341
Ca	21	2,49E-6		0,05ppm	0,07ppm	0,60	3,15	6,113
Ti	26	3,08E-6		0,27ppm	0,32ppm	0,62	1,87	6,82
V	3	3,55E-7		≤ 0,04ppm	0,05ppm	1,13	2,07	6,74
Cr	12	1,42E-6		0,28ppm	0,31ppm	1,56	2,00	6,766
Mn	1140	1,35E-4	70ppm	51ppm	53ppm	0,86	0,80	7,435
Fe	8,45M	1,00	71,77%	⊗	72,78%	0,68	-0,04	7,870
Co	40k	4,74E-3	0,73%	0,59%	0,57%	1,14	-0,04	7,86
Ni	1,35M	1,60E-1	27,40%	27,33%	26,37%	2,55	0,39	7,635
Cu	4850	5,75E-4	900ppm	1290ppm	1150ppm	2,42	0,20	7,726
Zn	11	1,30E-6	11ppm	≤ 13ppm	11ppm	0,50	-2,82	9,394
Ga	467	5,53E-5	12ppm	⊗	10ppm	5,33	3,39	5,999

⊗ Fe und Ga wurden als innere Standards zur Korrekturberechnung herangezogen

Ataxits San Cristobal dargestellt. Als Kreise sind die als innere Standards verwendeten Elemente Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Ga eingezeichnet, als Dreiecke die aus der Geraden ermittelten Elemente Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr und Mn. In Tabelle 1 werden die zugehörigen Rechengrößen angeführt.

In einer neueren Arbeit setzen MORGAN und WERNER (16) die Größe η_M^+ proportional dem Reziprokwert der Quadratwurzel aus der Massenzahl des gemessenen Isotops. Damit wird auch über größere Bereiche der Massenskala Linearität im abgebildeten Diagramm erhalten.

3. Matrix-Ion-Species-Ratio-Methode (17, 18)

Bei diesem Verfahren wird zur Bestimmung der Elementsensitivitätsfaktoren das Verhältnis der monoatomaren Sekundärionen in der Matrix zu verschiedenen Moleküllionen, z. B. MO^+ oder M_2^+ , verwendet. Bereits ANDERSEN und HINTHORNE (11) haben auf die Bestimmung der LTE-Parameter mit Hilfe des Verhältnisses MO^+/M^+ hingewiesen.

In diesem Verfahren benützt GANJEI (17) sekundäre Standards zur Eichung der Sekundärionenintensitäten, deren Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck an der Probenoberfläche bestimmt wird. Im Eichdiagramm wird der Sekundärionenstrom des Isotops M^+ logarithmisch gegen das Verhältnis der Sekundärionenströme MO^+/M^+ bzw. M_2^+/M^+ des Referenzelements in der Form $\log(MO^+/M^+)$ bzw. $\log(M_2^+/M^+)$ dargestellt. Ein Kriterium für dieses Verfahren ist die Anwesenheit eines gemeinsamen Matrixelements als Hauptbestandteil. Matrixeffekte von Nebenbestandteilen werden kompensiert, so daß dieses Verfahren bei Metallproben eine Genauigkeit von ± 10 Relativprozent ergibt.

In oxidischer und silikatischer Matrix mit einem Sauerstoffgehalt von > 50 Atomprozent werden interelementare Matrixeffekte minimal, wenn sowohl Probe als auch Standard das gleiche Hauptmetalloxid enthalten. Bei Glasanalysen konnte mit diesem Korrekturverfahren eine Genauigkeit von ± 15 Relativprozent erhalten werden (18).

4. CARISMA (Corrections to Applied Research Laboratories Ion Sputtering Mass Analysers) (11)

CARISMA stellt ein programmiertes Korrekturverfahren dar, das verschiedene Möglichkeiten enthält, um die Parameter T und n_e^- an der Probenoberfläche zu berechnen. Die am besten getestete Option benützt eine Innere-Standard-Näherung und setzt daher die unabhängige Kenntnis der Atomkonzentrationen von zwei oder mehreren Elementen in der Probe voraus.

Für diese Standardelemente werden die einfach geladenen Sekundärionenintensitäten und gleichzeitig damit die Elementoxidintensitäten zur Bestimmung der freien Sauerstoffkonzentration an der Analysenstelle gemessen. Mit Hilfe dieser Daten ermittelt das Programm die Rechenparameter T und n_e^- derart, daß die gemessenen Sekundärionenströme mit den eingegebenen Konzentrationen optimal zusammenpassen. Die bestimmten Sekundärionenströme für alle anderen Elemente der Probe werden dann mit denselben T - und n_e^- -Parametern korrigiert, um die Atomzusammensetzung der Probe zu ergeben.

Anwendung

In der Praxis wird die ISMA an polierten Dünn- oder Anschliffen durchgeführt. Wie bei der ESMA müssen nichtleitende Proben mit einer dünnen Graphit- oder Metallschicht bedeckt werden, um eine Aufladung der Analysenzone gegenüber dem Grundpotential zu verhindern. Auf bedampften Proben ist eine zuverlässige Entfernung der leitenden Schicht vor der Analyse am Auftreffpunkt unumgänglich; für normale Primärstrahlbedingungen sind 5 bis 10 Minuten ausreichend, um die nötige Fläche der leitenden Schicht zu entfernen, ohne die Leitfähigkeit der Probe als Ganzes zu beeinflussen.

Die gemessenen Sekundärionenintensitäten müssen primär auf Detektortotzeit, Hintergrund, Primärionenstrahl drift und Überlappungen durch störende Moleküli-onen korrigiert werden. Letztere bilden sich durch Kontamination der Proben-oberfläche und des Instruments mit Kohlenwasserstoffen aus dem Vakuumsystem, ferner werden komplexe Hydridionen durch Restfeuchtigkeit im Gerät produziert; beide Effekte können durch die Verwendung von mit flüssigem Stickstoff gekühl-ten Dekontaminationsplatten oder durch Turbomolekular- sowie Getterpumpen herabgesetzt oder aber sollten die entstehenden Peaks durch eine hohe Massen- auflösung aufgetrennt werden.

Viele Sekundärionenpeaks werden zusätzlich deutlich von komplexen mehratomigen Molekülonen aus der Probenmatrix überlagert, die während des Sputterns in der Analysezone gebildet werden. BURDO (19) gibt mögliche Peaküberlagerungen mit der zu ihrer Trennung notwendigen Massenauflösung an, ferner stehen verschiede- ne Computerprogramme (20) für diese Berechnungen zur Verfügung. Für eine Auf- trennung sind sehr hochauflösende Massenspektrometer (21) nötig, die aber die hohe Durchlässigkeit für Analysen im ppb-Bereich von Mikrometergroßen Analysen- zonen nicht einschränken sollten.

Für bestimmte Elemente, wie z. B. P, Zr, Nb, Mo, Seltene Erd-Elemente, Hf, W, Th und U, sind die mittels Korrekturverfahren gewonnenen Werte wesentlich ger- inger als die wahren Konzentrationen. Alle diese Elemente haben große Oxid- Molekülionenintensitäten im Massenspektrum, und in vielen Fällen ist der Mono- oxidionenpeak bedeutend größer als jener der monoatomaren Sekundärionen.

Die Einsatzmöglichkeit der ISMA ist vielfältig, die Untersuchungsmethode eig- net sich unter anderem für:

- die Spurenelementgeochemie terrestrischer Proben, von Meteoriten und Mond- material,
- die Geochemie der leichten Elemente (z. B. H, Li und B),
- die Bestimmung der Isotopenverhältnisse für die Geochronologie (z. B. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$, U/Pb-Datierung) und Kosmochemie (z. B. $^7\text{Li}/^6\text{Li}$, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$),
- die Bestimmung von Elementverteilungen in Tiefenprofilen und
- die Oberflächenanalyse.

Für die Erdwissenschaftler wurde eine mikroanalytische Methode mit hoher Spure- elementempfindlichkeit entwickelt, die unsere Kenntnisse und unser Verständnis für terrestrische und extraterrestrische physikalisch-chemische Vorgänge be- deutend erweitern kann. Obwohl die ersten Anwender Metallurgen waren, haben die analytischen Geochemiker wesentlich zur Weiterentwicklung der Methodik beige- tragen. Vom Standpunkt der quantitativen Analyse wurden durch empirische Kor- rekturverfahren signifikante Verbesserungen bei den errechneten Konzentrationen erreicht.

Summary

The ion microprobe mass analysis is a very powerful and promising technique for studying problems in analytical chemistry, geochemistry and cosmochemistry. It represents a fast and accurate method for in-situ mass analysis of micrometer- sized areas on polished sections of terrestrial and extraterrestrial samples. The quantitative correction procedures permit the calculation of even complex natural phases with high accuracy at the ppm and sub-ppm level, especially if empirical thermodynamic approaches and computer programs so far developed are used.

Zusammenfassung

Für den Analytiker, Geochemiker und Kosmochemiker stellt die Ionenstrahlmikro- sonde ein sehr wertvolles und vielversprechendes Untersuchungsverfahren zur

Lösung seiner Probleme dar. Damit steht eine schnelle und genaue Methode zur In-situ-Massenanalyse von mikrometergroßen Phasen und Bereichen in polierten Schliffen von terrestrischen und extraterrestrischen Proben zur Verfügung. Die quantitativen Korrekturverfahren erlauben eine Berechnung auch von sehr komplexen natürlichen Phasen mit großer Genauigkeit bis in den ppm- und sub-ppm-Bereich, vor allem, wenn bereits entwickelte thermodynamische Näherungen und Computerprogramme verwendet werden.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. R. GIJELS gebührt mein Dank für die vorzügliche Zusammenarbeit und R. SAELENS für die Unterstützung an der CAMECA-IMS-300-Ionenstrahlmikrosonde.

Literatur

1. CASTAING, R. et G. SLODZIAN (1962): Microanalyse par Emission Ionique Secondaire. - J. Microscopie (Paris) 1, 395 - 410.
2. LIEBL, H. (1974): Ion Microprobe Analysers: History and Outlook. - Analytical Chemistry 46, 22 A - 30 A.
3. LIEBL, H. (1975): Ion Probe Microanalysis. - J. of Physics E: Sci. Instr. 8, 797 - 808.
4. ROBINSON, C. F. (1973): Ion Microprobe Instrumentation. - in: Microprobe Analysis by C. A. Andersen (Ed.). Wiley-Interscience, New York, p. 507 - 530.
5. ANDERSEN, C. A. and J. R. HINTHORNE (1972): Ion Microprobe Mass Analyzer. - Science 175, 853 - 860.
6. LOVERING, J. F. (1973): Ion Microprobe Mass Analyser (IMMA): Ultimate Weapon for Geochemist? - Comments on Earth Sci.: Geophysics 3, 153 - 163.
7. LOVERING, J. F. (1975): Application of SIMS Microanalysis Techniques to Trace Element and Isotopic Studies in Geochemistry and Cosmochemistry. - N.B.S. Special Publ. 427, p. 135 - 178.
8. ANDERSEN, C. A. (1969): Progress in Analytic Methods for the Ion Microprobe Mass Analyzer. - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 2, 61-74.
9. WEINKE, H. H., W. KIESL und R. GIJBELS (1979): Untersuchungen an meteoritischem Eisen mit der Ionensonde. - Mikrochimica Acta Suppl. 8, 87 - 95.
10. STORMS, H. A., K. F. BROWN and J. D. STEIN (1977): Evaluation of a Cesium Positive Ion Source for Secondary Ion Mass Spectrometry. - Analytical Chemistry 49, 2023 - 2030.
11. ANDERSEN, C. A. and J. R. HINTHORNE (1973): Thermodynamic Approach to the Quantitative Interpretation of Sputtered Ion Mass Spectra. - Analytical Chemistry 45, 1421 - 1438.
12. DE GALAN, L., R. SMITH and J. D. WINEFORDNER (1968): The electronic partition functions of atoms and ions between 1500 ° K and 7000 ° K. - Spectrochimica Acta 23B, 521 - 525.

13. MORGAN, A. E. and H. W. WERNER (1976): Quantitative Analysis of Low Alloy Steels by Secondary Ion Mass Spectrometry. - Analytical Chemistry 48, 699 - 708.
14. MOORE, C. E. (1970): Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra. - N.B.S. Nat. Stand. Ref. Ser. 34.
15. SMITH, D. H. and W. H. CHRISTIE (1978): A Comparison of a Theoretical Model and Sensitivity Factor Calculations for Quantification of SIMS Data. - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 26, 61 - 76.
16. MORGAN, A. E. and H. W. WERNER (1977): Test of a Quantitative Approach to Secondary Ion Mass Spectrometry on Glass and Silicate Standards. - Analytical Chemistry 49, 927 - 931.
17. GANJEI, J. D., D. P. LETA and G. H. MORRISON (1978): Quantitative Ion Probe Measurement Using Matrix Ion Species Ratios. - Analytical Chemistry 50, 285 - 290.
18. GANJEI, J. D. and G. H. MORRISON (1978): Quantitative Ion Probe Analysis of Glasses by Empirical Calibration Methods. - Analytical Chemistry 50, 2034 - 2039.
19. BURDO, R. A. and G. H. MORRISON: Table of Atomic and Molecular Lines for Spark Source Mass Spectrometry of Complex Sample-Graphite Mixes. - Cornell University, Ithaca, Report No. 1670.
20. STEIGER, W. and F. G. RODENAUER (1975): A computer program for peak identification in secondary ion mass spectra. - Vacuum 25, 409 - 413.
21. WILLIAMS, P. and C. A. EVANS, Jr. (1975): High Mass Resolution Secondary Mass Spectrometry. - N.B.S. Special Publ. 427, p. 63 - 68.
22. SHIMIZU, N., M. P. SEMET and C. J. ALLEGRE (1978): Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis. - Geochimica et Cosmochimica Acta 42, 1321 - 1334.
23. WEINKE, H. H., R. GIJBELS, R. SAELENS and W. KIESL (1979): Investigation of Iron Meteorites by Ion Microprobe Mass Analysis. - Meteoritics 14 (to be published).