

Fluorierung von Calcium- und Bariumverbindungen im Gleichstrombogen

^aR. RAUTSCHKE und ^bE. PLŠKO

^aMartin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie,
4020 Halle/S., DDR

^bGeologisches Institut der Komenský-Universität,
CS-851 01 Bratislava

Eingegangen am 20. Dezember 1982

In Abhängigkeit von dem molaren Verhältnis der Komponenten in der Probe existieren im Plasma verschiedene Moleküle, die einen wesentlichen Einfluß auf die Atomisierung und Ionisierung und damit auf die Linienintensitäten ausüben. Die Fluorierung der Ca- und Ba-Verbindungen im Gleichstrombogen verläuft unterschiedlich. Während Ca-Verbindungen zunächst CaF_2 bilden, das anschließend zu CaF zerfällt, bilden Ba-Verbindungen direkt das BaF-Molekül.

The formation of different molecules in plasma influences considerably the atomization, as well as the ionization and so the spectral line intensity depends on the mole ratio of components present in the sample. The fluorination of calcium and barium compounds in the D.C. arc is manifested in different ways. In the case of calcium compounds the CaF_2 is formed first and subsequently decomposed into CaF, whereas the BaF molecules are formed from barium compounds directly.

В зависимости от молярного отношения составных частей в пробе находятся в плазме различные молекулы, которые оказывают значительное влияние на атомизацию и ионизацию, а также на интенсивность спектральных линий. Фторирование соединений кальция и бария в электрической дуге постоянного тока протекает различным способом. Соединения кальция сначала образуют CaF_2 , который сразу же разлагается на CaF, в то время как соединения бария образуют прямо BaF.

Die Verdampfungs- und Anregungsprozesse in der Atomemissionsspektrometrie sind sowohl von chemischen Reaktionen in der Elektrode als auch von den Dissoziations- und Ionisierungsgleichgewichten im Plasma abhängig [1, 2].

Der Gleichstrombogen ist ein thermisches Plasma, dem eine eindeutige Temperatur zugeordnet werden kann. Die Temperatur ist vor allem von der Bogengaszusammensetzung abhängig, wobei Ionisierbarkeit und Wärmeleitungsvermögen des

Bogengases eine wesentliche Rolle spielen. Durch Einbringen einer Probe in das Bogenplasma ändert sich die Bogengaszusammensetzung und damit auch die Ionisierbarkeit des Plasmas. Die Folge davon ist eine Störung des Gleichgewichtes zwischen Wärmezuleitung und Wärmeableitung und es stellt sich ein neues Gleichgewicht bei einer anderen Temperatur ein.

Zur Untersuchung dieser Prozesse dienten Calcium- und Bariumverbindungen in einer Kohlenstoffmatrix, die mit LiF, LiF/Li₂CO₃, Teflon und Teflon/Li₂CO₃ angeregt wurden, um den Einfluß der Fluorierung zu studieren.

In einer Arbeit über die Monohalogenide der Erdalkalimetalle konnte *Herkefo-vá* [3] die Bildung dieser Verbindungen im Gleichstrombogen verfolgen. *Radić-Perić* und *Vukanović* [4] fanden bei der Untersuchung der Reaktionen des NH₄F mit CaO bzw. Al₂O₃, daß die Zugabe von fluorierenden Substanzen eine Änderung der Plasmatemperatur und der Temperaturverteilung verursacht, sowohl die Elektronendichte als auch die Elektronendichteverteilung beeinflusst, die Verweilzeit der Partikel im Plasma infolge von Transportprozessen verändert und eine Änderung der Teilchenkonzentration im Plasma infolge der Fluoridbildung im Bogenplasma bewirkt. Dieser Einfluß der Fluoridzugabe zeigte sich auch bei den Spektren anderer leichtflüchtiger Elemente wie In, Be, Bi, Pb, Mg und Zn [5]. Die absolute Intensität der Spektrallinien hängt außer von der Atom- und Ionenkonzentration in der Strahlungsquelle in starkem Maße von den Anregungsbedingungen ab. Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der Atome und Ionen in der Strahlungsquelle nicht zu groß ist (Selbstabsorption), läßt sich der Emissionskoeffizient ε_L einer Spektrallinie mit der Frequenz ν durch die Formel ausdrücken

$$\varepsilon_L = \frac{1}{4\pi} A_{a,g} n_a h\nu \quad (1)$$

Dabei bedeutet $A_{a,g}$ (s⁻¹) die Wahrscheinlichkeit des spontanen Elektronenüberganges von Zustand a zu g ; n_a (cm⁻³) die Zahl der Atome (Ionen) im angeregten Zustand a pro Volumeneinheit und $h\nu$ die Energie des entstehenden Lichtquants.

Bei einer Veränderung der Anregungsbedingungen wird nun vor allem die Größe von n_a beeinflusst und ist damit für die analytische Praxis von großer Bedeutung.

Als Ergebnis der Anregung beobachtet man im Spektrum nebeneinander Atomlinien, Ionenlinien und Molekülbanden in Abhängigkeit von den angeregten Elementen sowie den Anregungsparametern.

Experimenteller Teil

Probesubstanzen

CaO bzw. BaCO₃ wurden mit LiF, LiF+Li₂CO₃ in molaren, Teflon (PTFE) und PTFE/Li₂CO₃ in folgenden massen Verhältnissen gemischt: 1/0; 0,95/0,05; 0,85/0,15;

0,75/0,25; 0,65/0,35; 0,5/0,5; 0,35/0,65; 0,25/0,75; 0,15/0,85; 0,05/0,95; 0/1. Diese Grundmischungen wurden anschließend mit Spektralkohlepulver in dem Verhältnis $m(\text{Mischung}):m(\text{C})=2:1$ verdünnt.

Geräte und Anregungsbedingungen

Spektrograph	PGS-2 (Zeiss, Jena) Plangitterspektrograph, Strichzahl: 652, $\alpha = 11,0^\circ$, einfacher Durchgang
Anregungsgerät	UBI 1 (Zeiss, Jena)
Anregung	6 A Gleichstrombogen, 220 V, in Luft und Argon
Belichtung	60 s
Elektrodenabstand	5 mm
Zwischenblende	3,2 mm
Spaltbreite	0,020 mm
Filter	Dreistufenfilter 10/100/50% D
Elektroden	Topoľčany SU 305 als Trägerelektrode Topoľčany SU 207 als Gegenelektrode
Platten	ORWO WO 3 Gelb — extra hart

Analysenlinien

λ/nm	Relative Intensität	Anregungsenergie eV	Dissoziationsenergie eV	Lit.
Ca I 560,28	48	4,88		
Ca II 317,93	50	7,05		
CaF 529,1			3,15	
CaO 547,3			5,4	[8—10]
Ba I 490,29		4,2		
Ba II 489,99		5,25		
BaF 495,0			5,8	

Diskussion

CaO besitzt einen Siedepunkt von 2850 °C und eine Dissoziationsenergie von 5,4 eV. Die Abb. 1 zeigt, daß die Dissoziation



oberhalb 4000 K im Plasma erfolgt. Die Intensität der CaO-Bande nimmt mit steigender Temperatur ab und die Intensität der Ca I-Linie nimmt zu. Durch die Anwesenheit von Kohlenstoff wird die Dissoziation des CaO gefordert, wobei eine CaC₂-Bildung angenommen werden kann



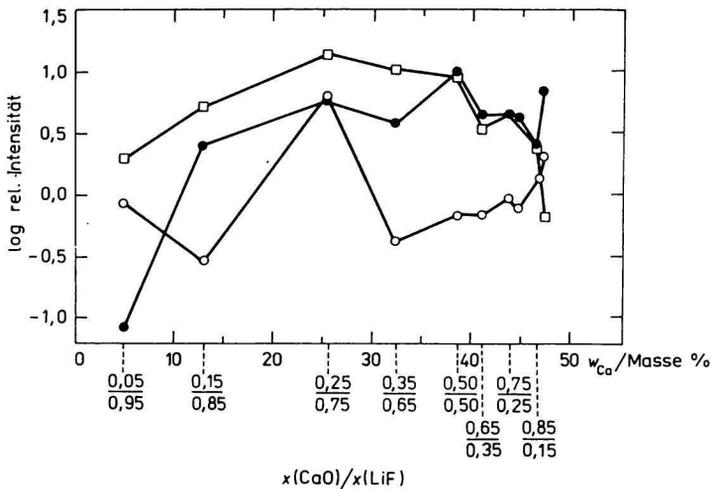


Abb. 1. Intensitäten von Ca I, CaF und CaO bei Anregung von CaO/LiF-Mischungen in verschiedenen Verhältnissen der Komponenten mit Kohlenstoff.

$$m(\text{CaO} + \text{LiF})/m(\text{C}) = 2:1.$$

○ CaO; ● Ca I; □ CaF.

Dieses CaC_2 dissoziiert bei den vorliegenden Bogentemperaturen leicht.

Die Ca-Atome setzen sich mit den jeweiligen Zusatzsubstanzen LiF, LiF/ Li_2CO_3 , PTFE und PTFE/ Li_2CO_3 um, so daß CaF-Moleküle entstehen. Nach [6] beschleunigt die Anwesenheit von CaF_2 andererseits auch die Zersetzung des CaC_2 . Folgende Reaktionen sind anzunehmen:



CaF ist im Plasma relativ beständig. Gleichgewichtsbestimmungen von *Herkeľová* [3] ergaben für

T	1500 K	2000 K	2500 K	3000 K	3500 K
$K_{p,(C)} (p_i^0 \approx 0,1 \text{ MPa})$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$8,87 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-1}$	2,51

T	4000 K	4500 K	5000 K	5500 K	6000 K
$K_{p,(C)} (p_i^0 \approx 0,1 \text{ MPa})$	9,46	26,48	60,53	118,50	208,0

Darüber hinaus ist aber zu beachten, daß auch CaF^+ auftreten kann, das wesentlich beständiger ist als CaF [7]. Die Abb. 1 und 2 zeigen, daß die Intensität der CaF-Bande mit zunehmender Dissoziation des CaO im Temperaturintervall

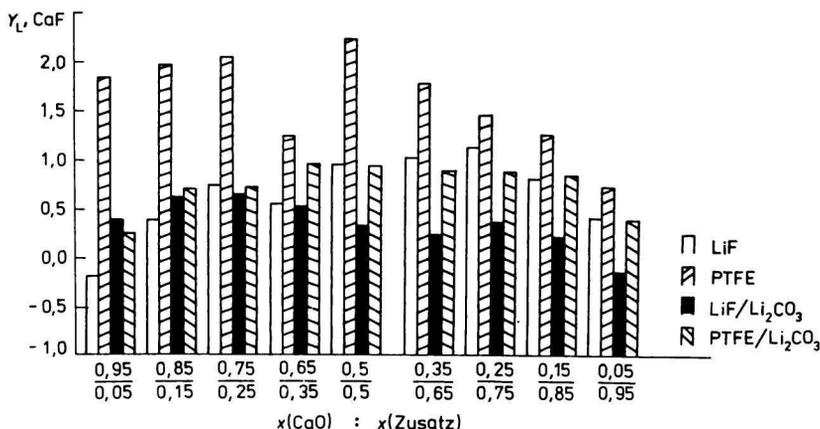


Abb. 2. Intensität der CaF-Bande bei Anregung von CaO/Zusatz-Mischungen in verschiedenen Verhältnissen der Komponenten mit Kohlenstoff.
 $m(\text{CaO} + \text{Zusatz})/m(\text{C}) = 2:1$, Zusätze: LiF, Teflon (PTFE), LiF/Li₂CO₃, PTFE/Li₂CO₃; Anregungsatmosphäre: Luft.

<4000 K, 5000 K> wächst. Dagegen oberhalb 5000 K dissoziiert das CaF-Molekül und die Ca I-Linie nimmt an Intensität zu.

Unter den angegebenen Arbeitsbedingungen erfolgte nur eine geringe Ionisierung des Calciums. Die Intensität der Ca II-Linie veränderte sich nur wenig von Mischung zu Mischung.

Von den untersuchten Zusätzen bewirkten vor allem Teflon (PTFE) und LiF eine Erhöhung der CaF-Intensität, wobei die maximale Intensität für CaO/LiF + C bei einem molaren Verhältnis $x(\text{CaO}):x(\text{LiF}) = 0,25:0,75$ und für CaO/Teflon + C bei einem massen Verhältnis $x(\text{CaO})/x(\text{Teflon}) = 0,5:0,5$ auftrat.

Wird jedoch als Arbeitsatmosphäre Argon statt Luft verwendet, treten Veränderungen der Intensität der CaF-Bande nur bei Zusatz von PTFE auf (Abb. 3).

Ähnlich wie bei der Ansetzung von CaO mit fluorierenden Reagenzien sind auch die Ergebnisse für Mischungen von BaCO₃ mit den angegebenen Zusätzen. Gleichgewichtsbestimmungen von Herkeľová [3] ergaben für die Reaktion nach

	BaF → Ba + F (F)				
T	1500 K	2000 K	2500 K	3000 K	3500 K
$K_{p,(F)} (p_i^0 \approx 0,1 \text{ MPa})$	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$9,97 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	0,47
T	4000 K	4500 K	5000 K	5500 K	6000 K
$K_{p,(F)} (p_i^0 \approx 0,1 \text{ MPa})$	1,87	4,94	10,72	20,23	34,31

Auch bei der Untersuchung von BaCO₃ erfolgt die Bildung von BaF am besten mit Teflon- oder LiF-Zusatz (Abb. 4), wobei die maximale Intensität für die

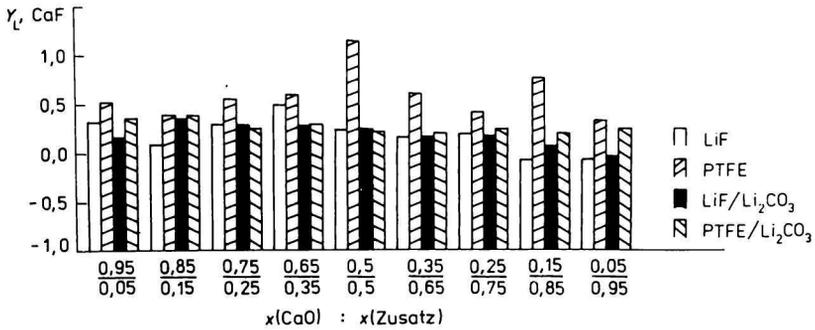


Abb. 3. Intensität der CaF-Bande bei Anregung von CaO/Zusatz-Mischungen in verschiedenen Verhältnissen der Komponenten mit Kohlenstoff.

Zusätze: LiF, Teflon (PTFE), LiF/Li₂CO₃, PTFE/Li₂CO₃; Anregungsatmosphäre: Argon.

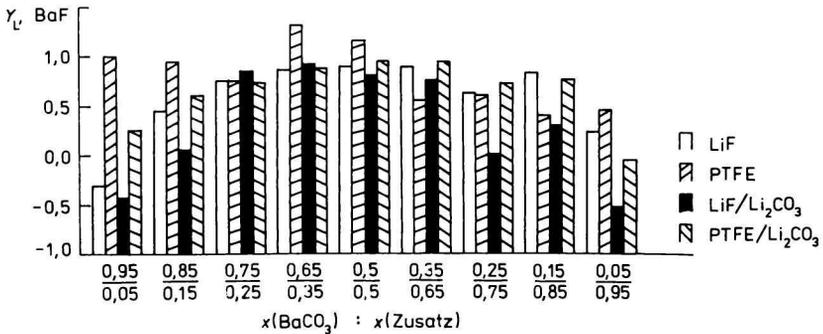


Abb. 4. Intensität der BaF-Bande bei Anregung von BaCO₃/Zusatz-Mischungen in verschiedenen Verhältnissen der Komponenten mit Kohlenstoff.

Zusätze: LiF, Teflon (PTFE), LiF/Li₂CO₃, PTFE/Li₂CO₃; Anregungsatmosphäre: Luft.

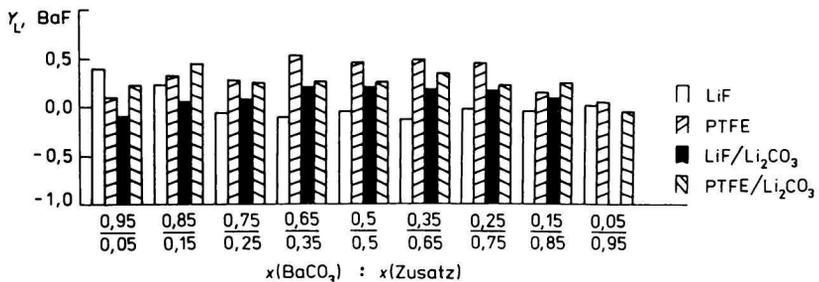


Abb. 5. Intensität der BaF-Bande bei Anregung von BaCO₃/Zusatz-Mischungen in verschiedenen Verhältnissen der Komponenten mit Kohlenstoff.

Zusätze: LiF, Teflon (PTFE), LiF/Li₂CO₃, PTFE/Li₂CO₃; Anregungsatmosphäre: Argon.

BaCO₃/LiF + C-Mischung bei dem Verhältnis $x(\text{BaCO}_3):x(\text{LiF})=0,5:0,5$ auftritt, also der stöchiometrischen Bildung von BaF entspricht. In Argonatmosphäre hingegen ist nur eine geringe Beeinflussung der BaF-Intensität zu bemerken (Abb. 5).

Literatur

1. Boumans, P. W. J. M., in *Analytical Emission Spectroscopy*, Chapter 6. (Grove, E. L., Editor.) Marcel Dekker, New York 1972.
2. Boumans, P. W. J. M., *Phil. Techn. Rundschau* 34, 306 (1974/75).
3. Herkeľová, M., *Dissertation*. Slowakische Akademie der Wissenschaften, Bratislava 1970.
4. Radić-Perić, J. B. und Vukanović, V. M., *Z. Anal. Chem.* 274, 177 (1975).
5. Tripković, M. und Vukanović, V. M., *Spectrochim. Acta* 26B, 131 (1971).
6. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Band 28 „Calcium“. Verlag Chemie, Weinheim 1961.
7. Fowlei, C. A., *Phys. Rev.* 59, 645 (1941).
8. Gaydon, A. G., *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*. Chapman and Hall, London 1953.
9. Pearse, R. W. B. und Gaydon, A. G., *The Identification of Molecular Spectra*. Chapman and Hall, London 1963.
10. *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd Ed., p. 37. (Stell, D. R. and Prophet, H., Editors.) U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington 1971.

Übersetzt von R. Rautschke und E. Piško