

## SLEDOVANIE BUDENIA SPEKTIER PRÁŠKOVITÝCH LÁTOK PRI POUŽITÍ PRESYPOVÝCH ELEKTRÓD (I) HODNOTENIE VPLYVU MEDZIELEKTRÓDOVEJ VZDIALENOSTI

EDUARD PLŠKO

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

### Úvod

Správnosť a reprodukovateľnosť výsledkov spektrálnej analýzy je ovplyvňovaná viacerými faktormi, spomedzi ktorých dôležitú úlohu má najmä konštantnosť podmienok horenia elektrického výboja prevádzajúceho sledovanú látku do plynného skupenstva a ďalej do vzbuđeného stavu. Proces vyparovania a budenia spektier práškovitých elektricky nevodivých látok sa spravidla deje buď priamym, alebo nepriamym vyparením určitého množstva vzorky do medzielektródového priestoru, kde pôsobením vysokej teploty elektrického výboja dochádza k jej vzbudeniu, alebo sa deje kontinuálnym privádzaním vzorky do výbojového priestoru medzi elektródami, kde dochádza k jej vypareniu, ako aj budeniu jej spektra.

Pre správne vedenie týchto procesov je potrebné dôkladne poznať faktory ovplyvňujúce podmienky v medzielektródovom priestore. Podmienkam vyparovania a ionizácie v elektrickom oblúku horiacom medzi kovovými elektródami venoval pozornosť M. N. Turko [1]. Radiálnym rozložením intenzity spektrálnych čiar v elektrickom oblúku medzi horizontálnymi elektródami, medzi ktoré sa presypáva práškovitá vzorka [2], zaoberali sa J. A. Kopejkin a A. V. Rukosujeva [3], kým axiálne rozloženie intenzity spektrálnych čiar medzi elektródami pri presype študoval A. K. Rusanov [4]. Procesy vyparovania vzorky a budenia spektra jej atómov, prebiehajúce pri použití presypových elektród podľa J. Czakowa [5], kde dochádza k vnašaniu vzorky v axiálnom smere vzhľadom na výboj, dosiať sa neštudovali.

### Experimentálna časť

Na získanie sledovaných spektier sa použili trojdielne medené presypové elektródy [5] s medenými plochými protielektródami. Ako sledovaná látka slúžil jemne rozotrený prírodný vápenec znečistený malým množstvom železa.

Spektrá sa snímali za týchto konštantných podmienok:

*Spektrograf:* kremenný o strednej disperzii,  $Q$  24.

*Osvetlenie:* trojšošovkové s medzizobrazením, medzielona 5 mm.

Šírka štrbiny: 0,012 mm.

Clona kamery: 1 11.

Expozičná doba: 45 sekúnd.

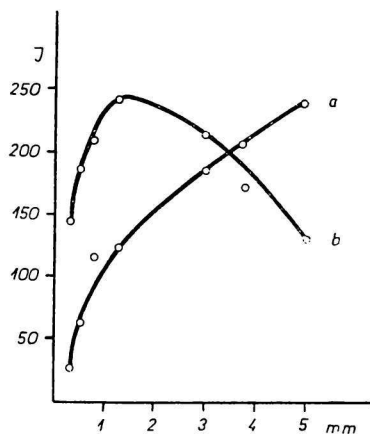
Budiaci zdroj: elektronicky riadený zdroj BIG-300 [6] v zapojení — striedavý prerušovaný oblúk, polarita  $\pm$ , napätie 125 V, intenzita 5 A, frekvencia 10 výbojov/sek., fáza zapalovania dielok 7, sumárne v obidvoch polperiódach.

Fotografický materiál: Agfa-Blau-Hart, vývojka Agfa 108, 3,5 minúty pri 18 °C.

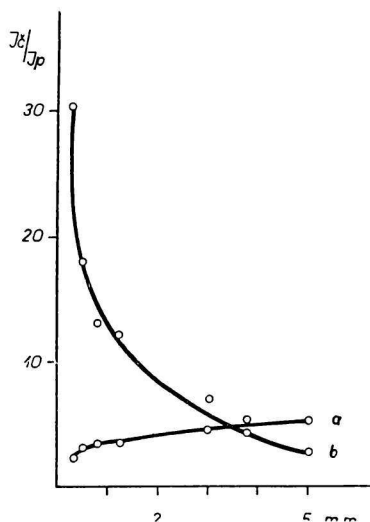
Sčernanie čiar a pozadia sa meralo rýchlofotometrom fy C. Zeiss VEB Jena. Zmerané sčernania sa pomocou charakteristickej krivky zostrojenej pre sledovanú oblasť vlnových dĺžok (pomocou spektra železa sfotografovaného cez trojstupňový filter) graficky transformovali na relatívne hodnoty intenzity (v ďalšom len intenzita —  $I$ ). Pri všetkých meraniach intenzity čiar sa robila korekcia na pozadie.

### Výsledky

Závislosť intenzity spektrálnych čiar od medzielektródovej vzdialenosti sa snímala s úplne otvorenou medziclonou, takže na štrbinu spektrografu dopadalo homogénne priemerné integrálne žiarenie z celého výboja. Priebeh intenzity oblúkovej čiary Fe I 2750,1 Å o potenciáli budenia 4,5 eV a iskrovej čiary Fe II 2739,5 Å o potenciáli budenia 5,51 eV (prvý ionizačný potenciál Fe sa rovná 7,9 eV, na základe čoho celkový potenciál budenia uvedenej čiary je 7,9 eV + 5,51 eV = 13,41 eV) v závislosti od medzielektródovej vzdialenosti (obr. 1) poukazuje na značne rozdielne vzťahy. Stúpajúci charakter intenzity s medzielektródovou vzdialenosťou sa vo všeobecnosti uplatňuje aj pre ostatné spektrálne čiary prislúchajúce neionizovaným atómom. Takisto ostatné spektrálne čiary iónov vykazujú obdobný priebeh s maximom intenzity, ktoré je tým výraznejšie, čím vyšší je budiaci potenciál danej čiary. Protichodné chovanie v závislosti od medzielek-



Obr. 1. Závislosť intenzity spektrálnej čiary Fe I 2750,1 Å (a) a Fe II 2739,3 Å (b) od medzielektródovej vzdialenosti.



Obr. 2. Závislosť pomeru intenzity spektrálnej čiary Fe I 2750,1 Å (a) a intenzity spektrálnej čiary Fe II 2739,3 Å (b) k intenzite príslušného spojitého pozadia od medzielektródovej vzdialenosti.

tródovej vzdialenosti vykazujú i pomer intenzity čiar k intenzite pozadia pre prípad neionizovaných atómov a iónov, ako to vyplýva z obr. 2.

Priemernú teplotu výboja možno zistiť z intenzity spektrálnych čiar železa Fe II 2562, Å ( $I_1$ ) a Fe II 2585, Å ( $I_2$ ) pomocou vzorca (1) [7]:

$$T = \frac{5200}{0,42 - \log \frac{I_1}{I_2}} \quad (1)$$

( $T$  je v stupňoch Kelvina.) Závislosť takto zistenej teploty výboja od medzielektródovej vzdialenosti je graficky znázornená na obr. 3. Na obr. 3 je v závislosti od medzielektródovej vzdialenosti znázornený aj ionizačný koeficient  $x$  (časť ionizovaných atómov z celkového počtu) vypočítaný pre železo pomocou intenzity iónovej ( $I_{II}$  — Fe II 2739,1 Å) a atómovej ( $I_I$  — Fe I 2750,5 Å) čiar podľa rovnice (2) [1]:

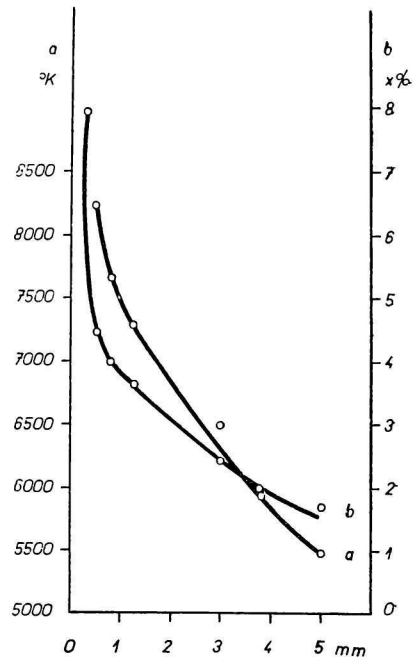
$$\log \frac{x}{1-x} = \log \frac{I_{II}}{I_I} + \frac{5090}{T} - 2,41 \quad (2)$$

Aby bolo možné vysvetliť priebeh závislosti intenzít spektrálnych čiar od medzielektródovej vzdialenosti, sledovali sme axiálne rozloženie intenzity spektrálnych čiar v medzielektródovom priestore.

Pre sledovanie axiálneho rozloženia intenzity v elektrickom oblúku navrhol P. W. Boumans [8] rotačné zariadenie, ktoré zobrazuje jednotlivé časti výboja v rýchlom slede za sebou na štrbinu spektrálneho prístroja. Toto zariadenie, vhodné pre oblúk jednosmerného prúdu, nie je dobre použiteľné pre prerušovaný výboj, pretože môže dôjsť k značným chybám spôsobeným stroboskopickým javom. Z tohto hľadiska je vhodnejšie zariadenie podľa G. Holdta [9], ktorým sa pomocou dvoch optických sústav súčasne zobrazujú žiarenie vychádzajúce z dvoch zón výboja. Nevýhodou tohto zariadenia však je možnosť zobrazenia len dvoch zón výboja. Použitím presypových elektród a elektronicky riadeného generátora sa dosiahne dostatočná časová stabilita a reprodukovateľnosť výboja, takže možno snímať spektrá jednotlivých zón výboja za sebou. Zobrazovali sme preto na medziclonu tvaru horizontálnej štrbiny postupne rozličné zóny výboja a snímali ich spektrá. Medzielektródová vzdialenosť bola pritom konštantná (4,0 mm), Na grafických znázorneniach sledovaných závislostí je vždy horná presypová elektróda vľavo a protielektróda vpravo.

Na obr. 4 je znázornený axiálny priebeh intenzity atómovej (Fe I 2750,1 Å — krivka a) a iónovej (Fe II 2739,5 Å — krivka b) spektrálnej čiar. Obdobný charakter má axiálne rozloženie intenzity i pre ostatné atómové a iónové spektrálne čiar.

Na obr. 5 je vyznačený axiálny priebeh teploty zistenej pomocou rovnice (1) v jednot-

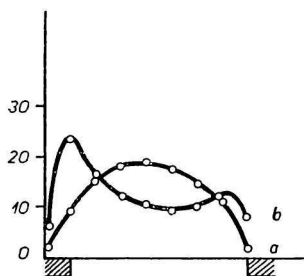


Obr. 3. Závislosť teploty výboja (a) a koeficienta ionizácie železa (b) od medzielektródovej vzdialenosti.

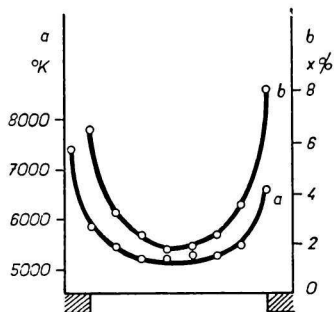
livých zónach výboja (krivka *a*). Krivka *b* na obr. 5 predstavuje axiálny priebeh koeficienta ionizácie stanoveného pomocou rovnice (2) z experimentálne zistenej intenzity uvedenej atómovej a iónovej spektrálnej čiary železa v jednotlivých zónach.

Intenzita žiarenia súvisí s koncentráciou (*c*) emitujúcich častíc podľa vzťahu (3) [10, 11]:

$$I = a \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}} \cdot cb \quad (3)$$



Obr. 4. Axiálny priebeh intenzity atómovej (*a*) a iónovej (*b*) spektrálnej čiary.



Obr. 5. Axiálny priebeh teploty (*a*) a koeficienta ionizácie železa (*b*).

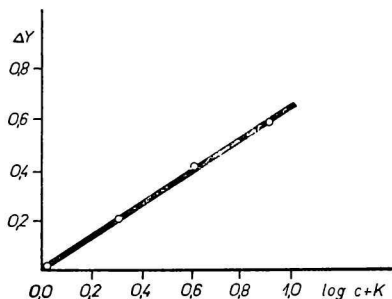
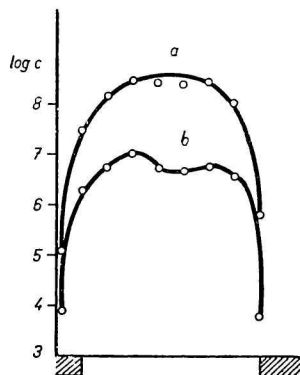
(*a*, *b* sú konštanty, *E* je budiaci potenciál sledovanej spektrálnej čiary, *k* je Boltzmannova konštanta a *T* teplota v °K.) Logaritmovaním rovnice (3) a úpravou (za podmienky, že *E* je udané v eV) dostaneme:

$$\log c = \frac{\log I}{b} + \frac{5050}{T} + K, \quad (4)$$

kde *K* je nová konštanta, ktorej hodnotu v prípade výpočtu relatívnej koncentrácie (*I* je takisto len relatívna hodnota) môžeme považovať za rovnú nule.

Ako vyplýva z rovnice (4), pre stanovenie relatívnej koncentrácie emitujúcich častíc je potrebné poznať okrem intenzity spektrálnej čiary a teploty výboja ešte aj konštantu *b*. Jej hodnotu sme stanovili zo smernice závislosti  $\log I$  od  $\log c$  pre meniacu sa koncentráciu Fe. Namiesto  $\log I$  sme však na zníženie chýb spôsobených prípadným kolísaním podmienok budenia použili logaritmus podielu intenzity čiary Fe 2750,1 Å a čiary Ca 2721,6 Å, kde vápnik slúžil ako vnútorný štandard. Použitím vnútorného štandardu vystupujúceho vždy v prakticky rovnakej koncentrácii sa hodnota *b* nezmení. Závislosť  $\log(I_{\text{Fe}}/I_{\text{Ca}})$  od  $\log c_{\text{Fe}}$  je uvedená na obr. 6. Z experimentálne zistených hodnôt vyplýva  $b = 0,65$ .

Axiálny priebeh logaritmu relatívnej koncentrácie atómov železa, vypočítaný pomocou intenzity čiary Fe I 2750,1 zo vzťahu (4), je graficky znázornený na obr. 7 (krivka *a*). Logaritmus relatívnej koncentrácie iónov v jednotlivých zónach výboja sa získa pripočítaním hodnoty  $\log(x/1-x)$  (z hodnôt na obr. 5, krivka *b*) k logaritmu koncentrácie atómov. Axiálny priebeh logaritmu relatívnej koncentrácie iónov je zobrazený krivkou *b* na obr. 7.

Obr. 6. Závislosť  $\log(I_{Fe}/I_{Ca})$  od  $\log c_{Fe}$ .Obr. 7. Axiálny priebeh logaritmu koncentrácie atómov (*a*) a iónov (*b*) železa.

### Diskusia

Na základe výsledkov znázornených na obr. 1 sa dosiahne maximálna intenzita oblúkových spektrálnych čiar (t. j. čiar prislúchajúcich neionizovaným atómom) pri maximálnej medzielektrodovej vzdialenosti. Uvedené zistenie vyplýva zo skutočnosti, že v strednej časti výboja medzi pomerne vzdialenými elektródami je najvyššia intenzita oblúkových čiar (obr. 4, krivka *a*) súvisiaca s najvyššou koncentráciou žiariacich atómov (obr. 7, krivka *a*). V strednej zóne medzi elektródami je okrem toho najnižšia teplota (obr. 5, krivka *a*), ktorá má za následok i najnižší stupeň ionizácie (obr. 5, krivka *b*). Zmenšováním medzielektrodovej vzdialenosti vzrastá teplota výboja (obr. 3, krivka *a*) a stupeň ionizácie (obr. 3, krivka *b*), čo má za následok i zvyšovanie intenzity iskrových čiar prislúchajúcich ionizovaným atómom, ako to vidieť na príslušnom priebehu (obr. 1, krivka *b*). Tento priebeh možno vysvetliť tým, že intenzita iskrových čiar je najvyššia v blízkosti elektród (obr. 4, krivka *b*). Zníženie intenzity iskrových čiar pri veľmi malých medzielektrodových vzdialenostiach súvisí s tým, že na uvažovaných malých vzdialenostiach medzi elektródami sa výboj dokonale nerozvinie a vysypaný materiál nemá možnosť prejsť do plynného skupenstva a vzbudeného, ako aj ionizovaného stavu. O správnosti uvedeného tvrdenia svedčí i znížená koncentrácia neionizovaných, ako aj ionizovaných atómov v tesnej blízkosti elektród (obr. 7).

Rozdielny axiálny priebeh intenzity oblúkových a iskrových spektrálnych čiar (obr. 4) vyžaduje pri práci s dvojicou spektrálnych čiar, ktoré nie sú ideálne homologické, prísne dodržiavanie zobrazenia vždy presne tej istej zóny výboja pri dodržiavaní čo najpresnejšie rovnakej medzielektrodovej vzdialenosti. V opačnom prípade sa nedosiahne dostatočná korelácia medzi uvedenými spektrálnymi čiarami, čo má za následok značné chyby vo výsledkoch analýzy.

Z hľadiska citlivosti kontinuítých metód spektrálnej analýzy, ku ktorým patrí i použitie presypových elektród, je popri intenzite čiary dôležitý najmä pomer intenzity čiary k intenzite spojitého pozadia. Ako vyplýva z priebehu tohto pomeru v závislosti od medzielektródovej vzdialenosti (obr. 2), budú iskrové čiary najcitlivejšie, t. j. ich medza postrehu bude najpriaznivejšia pri nízkych, kým pre oblúkové čiary pri väčších medzielektródových vzdialenostiach.

Na základe získaného experimentálneho materiálu možno ďalej konštatovať, že pomery rozloženia intenzity spektrálnych čiar v elektrickom výboji pri použití presypových elektród, pri ktorých dochádza k vyparovaniu práškovitej vzorky prepadávajúcej axiálne cez výboj priamo v medzielektródovom priestore, sú v základných črtách obdobné ako v prípade vyparovania vzorky z krátera elektródy zahriatej na vysokú teplotu, keď do vlastného výbojového priestoru dochádzajú už len plyny. Najmarkantnejšie sa však obidva postupy líšia najmä v tom, že kým pri vyparovaní z krátera elektródy býva v jej blízkosti značne vyššia koncentrácia atómov a iónov sledovanej látky než v blízkosti protielektródy, v prípade presypových elektród je koncentrácia atómov a iónov axiálne rozložená prakticky súmerne (obr. 7), čo súvisí so skutočnosťou, že pri presypových elektródach dochádza k vyparovaniu sledovanej látky počas jej pádu priamo vo výbojovom priestore.

### Súhrn

Pri trojdielnych medených presypových elektródach sa sledovala závislosť intenzity oblúkových a iskrových čiar Fe prítomného v  $\text{CaCO}_3$ , závislosť pomeru ich intenzity k intenzite spojitého pozadia, závislosť teploty a stupňa ionizácie Fe od medzielektródovej vzdialenosti. Sledovaním axiálneho rozloženia uvedených parametrov bolo možné ozrejmiť zistené priebehy a vypočítať axiálne rozloženie koncentrácie neionizovaných a ionizovaných atómov. Zistilo sa, že intenzita i citlivosť oblúkových spektrálnych čiar rastie s medzielektródovou vzdialenosťou, kým pri iskrových čiarach sú pomery opačné.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ПЕРЕСЫПНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ (I) ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МЕЖЭЛЕКТРОДНОГО РАССТОЯНИЯ

ЭДУАРД ПЛШКО

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук в Братиславе

При медных пересыпных электродах, состоящих из трех частей исследовалась зависимость интенсивности дуговых и искровых линий Fe, находящегося в  $\text{CaCO}_3$ , зависимость их интенсивностей относительно интенсивности сплошного фона, зависи-

мость температуры и степени ионизации Fe от межэлектродного расстояния. Исследованием аксиального распределения приведенных параметров можно было объяснить полученные зависимости и вычислить аксиальное расположение концентрации неионизированных и ионизированных атомов. Было определено, что интенсивность и чувствительность дуговых спектральных линий растет с увеличением межэлектродного расстояния, между тем как у искровых линий закономерно обратная.

Поступило в редакцию 11. 5. 1962 г.

## UNTERSUCHUNG DER ANREGUNG DER SPEKTREN VON PULVERFÖRMIGEN STOFFEN BEI ANWENDUNG VON SCHÜTTELEKTRODEN (I) BEWERTUNG DES EINFLUSSES DES ELEKTRODENALSTANDES

EDUARD PLŠKO

ČSAV, Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Akademie der  
Wissenschaften in Bratislava

Bei dreiteiligen Kupfer-Schüttelektroden wurde die Abhängigkeit der Intensität der Bogen- und Funkenspektrallinien des in  $\text{CaCO}_3$  enthaltenen Fe, ferner die Abhängigkeit des Verhältnisses deren Intensität zur Intensität des kontinuierlichen Untergrunds, und die Abhängigkeit der Temperatur und des Ionisationsgrades des Fe vom Elektrodenabstand untersucht. Durch die Untersuchung der axialen Verteilung der angeführten Parameter war es möglich, die festgestellten Vorgänge ersichtlich zu machen, und die axiale Verteilung der Konzentration der nichtionisierten und ionisierten Atome zu berechnen. Es wurde festgestellt, dass die Intensität und die Empfindlichkeit der Bogenspektrallinien mit dem Elektrodenabstand anwächst, wogegen die Verhältnisse bei den Funkenspektrallinien umgekehrt sind.

In die Redaktion eingelangt den 11. 5. 1962

### LITERATÚRA

1. Turko M. N., *Nekotoryje voprosy emisionnoj i molekularnoj spektroskopii*, CBTI Krasnojarskogo Sovnarchoza, 1960, 42. — 2. Rusanov A. K., Tarasova T. I., *Ž. anal. chim.* 10, 267 (1955). — 3. Kopejkin J. A., Rukosujeva A. V., *Nekotoryje voprosy emisionnoj i molekularnoj spektroskopii*, CBTI Krasnojarskogo Sovnarchoza, 1960, 108. — 4. Rusanov A. K., *Chemia Analityczna* 7, 389 (1962). — 5. Czakow J., *Inst. badań jądrowych*, Warszawa 1959, Riport No 102/VIII. — 6. Bardócz A., *Spectrochim. Acta* 7, 238 (1955). — 7. Jaroslavskaja R. M., Zolotuchin G. E., *Nekotoryje voprosy emisionnoj i molekularnoj spektroskopii*, CBTI Krasnojarskogo Sovnarchoza, 1960, 27. — 8. Boumans P. W., *Revue Univ. des Mines* 9, XV, 396 (1959). — 9. Holdt G., Reichardt I., *Spectrochim. Acta* 16, 1111 (1960). — 10. Lomakin B. A., *Z. anorg. allgem. Chem.* 187, 75 (1930). — 11. Scheibe G., Schnettler O., *Naturwiss.* 19, 134 (1931).

Do redakcie došlo 11. 5. 1962

*Adresa autora:*

*Inž. Eduard Plško, C. Sc., Bratislava, Dúbravská cesta, Ústav anorganickej chémie SAV.*