

Studium des Einflusses von elektrischen Parametern des Wechselstromabreißbogens auf den Anregungsprozeß bei Atomemissionsspektren. I. Untersuchung des Verdampfungsverlaufs mit Hilfe von Beziehungskurven

K. FLÓRIÁN und M. MATHERNY

*Institut für analytische Chemie der Hüttenmännischen Fakultät
der Technischen Hochschule, Košice*

Eingegangen am 27. Dezember 1970

Die vorliegende Arbeit ist der erste Teil einer Serie von Untersuchungen, welche den Einfluß der elektrischen Parameter des Wechselstromabreißbogens auf die Anregung der Atomemissionsspektren von Al, Ca, Fe, Mg und Si in einer MgO-Matrix analysieren. In dieser Arbeit verfolgt man den Verdampfungsverlauf der einzelnen Elemente aus Sintermagnesien mit ca. 85% MgO-Gehalt mit Hilfe der Beziehungsverdampfungskurven, bei Verwendung von Co als Bezugsэлеment, bei Abänderung der Zündungszahl und der Elektrodenpolarität.

The present work is the first part in a series of papers dealing with comprehensive analysis of the influence of the A.C. intermittent arc electrical parameters on the excitation of the emission atomic spectra of Al, Ca, Fe, Mg, and Si in magnesium oxide matrix. In this paper the evaporation process of some components of calcinated magnesite is followed by the evaporation correlation curves method. Co is used as a reference element. In the course of investigations, the number of pulses and the electrode polarity is changed.

Die charakteristischen Parameter der elektrischen Bogenentladung sind: Spannung, Intensität, Elektrodenpolarität, Zündungszahl und Zündungspunkt (Brenndauer). Durch Abänderung dieser Parameter kann auch der Charakter der Anregung

Tabelle 1

Verwendete Anregungsparameter

	Spannung [V]	Primärintensität [A]	Polarität der Trägerelektrode	Zündungszahl [s ⁻¹]
1	220	7,2	±	100
2	220	7,2	±	50
3	220	7,2	—	50
4	220	7,2	+	50
5	220	7,2	±	25
6	220	7,2	—	25
7	220	7,2	+	25

Anregungsart: Wechselstromabreißbogen.

Anregungsquelle: BIG-100.

geändert werden. Da die Änderung aller oben angeführten Parameter und die Verfolgung der dadurch erzielten Einflüsse auf den Anregungsprozeß zu umfangreich wären, wurden Spannung, Intensität und Zündungspunkt im Rahmen der Halb-

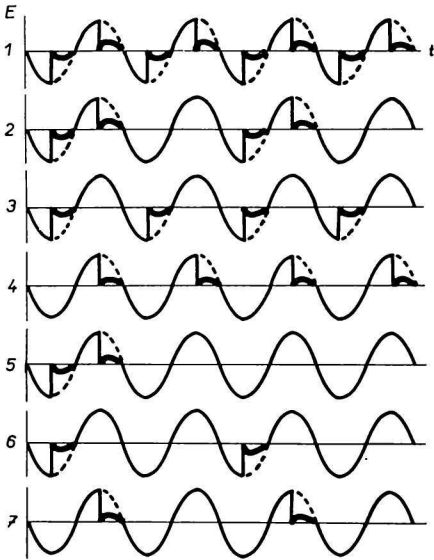


Abb. 1. Der Spannung-Zeit-Verlauf für die sieben angewendeten Anregungstypen.

periode als konstante Parameter gewählt. Durch Abänderung der Elektrodenpolarität und der Zündungszahl pro Zeiteinheit schuf man sieben verschiedene Modelle von Anregungsbedingungen (Abb. 1), welche weiteren Untersuchungen unterzogen wurden. Die gewählten Anregungsparameter sind in Tabelle 1 beschrieben. Die vorliegende Arbeit verfolgt den Verdampfungsverlauf mit Hilfe von Beziehungskurven und die Auswertung des Einflusses der veränderlichen Anregungsparameter auf den Verdampfungsverlauf.

Tabelle 2

Experimentelle Bedingungen

Spektrograph	Gitterspektrograph PGS-2, einfacher Durchgang, 2. Ordnung, $D = 3,63 \text{ \AA mm}^{-1}$ von 250 bis 330 nm
Spektralbereich	Zwischenabbildung nach Zeiss
Abbildungsart	3,20 mm
Abbildungsblende	0,04 mm
Spaltbreite	Graphit, VEB Elektrokarbon, Topolčany
Elektrodenmaterial	SU-304
Trägerelektrode	SU-201
Gegenelektrode	Graphitpulver SU-602
Verdünnungsmittel	1 Teil Probe : 9 Teilen Graphit
Elektrodenabstand	4,00 mm
Emulsion	ORWO, Blau-Extrahart, WU-3
Entwickler	ORWO, Final-Feinkorn, F-43; 10 Minuten bei 20°C

Experimenteller Teil

Die allgemeinen und optischen Bedingungen, sowie Anregungsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Als Probe wurde ein gebrannter Magnesit mit ca. 85% MgO-Gehalt verwendet, welcher man auf Grund früherer Ergebnisse [1] im Verhältnis 1 : 9

Tabelle 3

Verwendete Spektrallinien und deren Parameter

Element	Wellenlänge λ [nm]	Intensität im Cu-Bogen	Ionisations- spannung [eV]	Anregungs- spannung [eV]
<i>Analytische Linien</i>				
Al I	308,22	320	5,99	4,02
Ca II	315,89	20	6,11	7,05
Fe I	272,09	120	7,86	4,61
Fe I	281,33	42	7,86	5,32
Mg I	293,69	?	7,65	6,92
Mg I	293,85	?	7,65	6,92
Si I	250,69	170	8,15	4,95
Si I	251,61	360	8,15	4,95
<i>Bezugslinien</i>				
Co I	306,18	90	7,88	4,15
Co I	308,26	34	7,88	4,02

mit Kohlepulver vermischte. Dem Kohlepulver wurde vorher 0,3% Co_3O_4 beigelegt, da sich Kobalt schon vorher als günstiges Bezugsэлеment erwies [2]. Die Expositionszeiten wurden so gewählt, daß die Gesamtzahl der Zündungen bei den jeweiligen Anregungsbedingungen konstant blieb. Die Spektren wurden mit der Fahrspetrogramm-Technik, ohne löschen des Bogens während des Kasettenschubs, der ca. 2 Sekunden dauert, aufgenommen.

Die verwendeten Linien der analytischen Elemente und des Bezugsэлеments sind mit deren Parametern laut Literaturangaben [3, 4] in Tabelle 3 zusammengestellt. Die

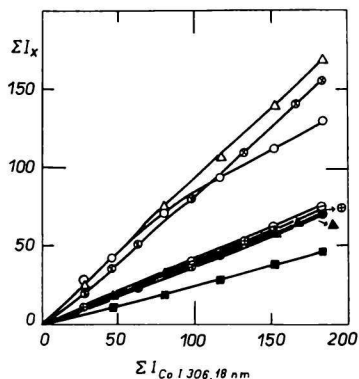


Abb. 2. Beziehungskurven für die Anregung bei 100 Zündungen pro Sekunde bei (\pm) Polarität der Trägerelektrode.

○ Mg I 293,69 nm; ⊙ Fe I 272,09 nm; △ Si I 251,61 nm; ⊕ Ca II 315,89 nm; ▲ Fe I 281,33 nm; ⊖ Si I 250,69 nm; ● Al I 308,22 nm; ■ Mg I 293,85 nm.

gewonnenen Spektren wurden mikrophotometrisch ausgewertet, die Schwärzungen zu Y -Werten und diese zu Intensitätswerten I umtransformiert. Aus den auf diese Weise erhaltenen I -Werten wurden mit Hilfe der von Plško [5] vorgeschlagenen Methode Abhängigkeitslinien — die Beziehungsverdampfungscurven — konstruiert, welche die Abhängigkeit der integralen Intensität des analytischen Elements von der integralen Intensität des beigegebenen Bezugslements ausdrücken. Die Abbildungen 2 bis 12 zeigen die erhaltenen Abhängigkeitskurven für die einzelnen Anregungsbedingungen.

Diskussion

Nach den erzielten Experimentergebnissen kann die Diskussion in drei Teile gegliedert werden. Bei 100 Zündungen pro Sekunde und der (\pm) Polarität (Abb. 1) liegen die größten Intensitätsanstiege des Bezugslements vor, wobei diese gänzlich gleichmäßig sind. Nach Herabsetzen der Zündungszahl auf 50 wird die Gleichmäßig-

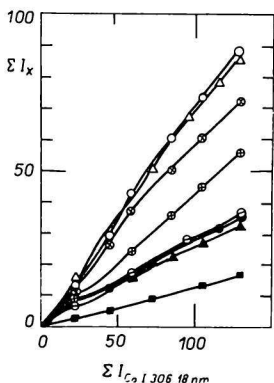


Abb. 3. Beziehungskurven für die Anregung bei 50 Zündungen pro Sekunde bei (\pm) Polarität der Trägerelektrode. Δ Si I 251,61 nm; \otimes Fe I 272,09 nm; \circ Mg I 293,69 nm; \oplus Ca II 315,89 nm; \bullet Al I 308,22 nm; \ominus Si I 250,69 nm; \blacktriangle Fe I 281,33 nm; \blacksquare Mg I 293,85 nm.

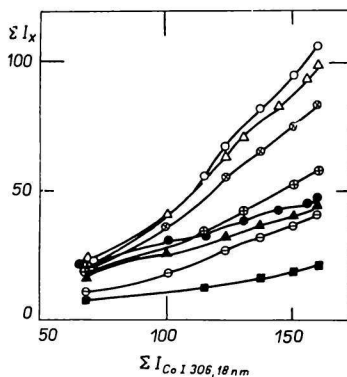


Abb. 4. Beziehungskurven für die Anregung bei 25 Zündungen pro Sekunde bei (\pm) Polarität der Trägerelektrode. \circ Mg I 293,69 nm; Δ Si I 251,61 nm; \otimes Fe I 272,09 nm; \oplus Ca II 315,89 nm; \bullet Al I 308,22 nm; \blacktriangle Fe I 281,33 nm; \ominus Si I 250,69 nm; \blacksquare Mg I 293,85 nm.

keit der Verdampfung nicht gestört, lediglich die Intensitätsanstiege sind kleiner. Bei 25 Zündungen kommt es schon zu deutlichen Ungleichmäßigkeiten. Die Intensitätsanstiege der analytischen Elemente sind eine deutliche Funktion der Intensität der entsprechenden Spektrallinie; außer der Linie Mg 293,69 nm ist der Verlauf der Abhängigkeitskurven bei 100 Zündungen pro Sekunde für alle Elemente linear, das bedeutet, daß zwischen der Verdampfung des analytischen Elements und der Verdampfung des Bezugslements eine Proportionalität besteht. Bei 50 Zündungen pro Sekunde und bei (\pm) Polarität (Abb. 3) kommt es zu keinen wesentlichen Veränderungen des Verlaufs der Abhängigkeitskurven; erst nach Herabsetzen der Zündungszahl auf 25 pro Sekunde (Abb. 4) kann eine deutliche Störung des linearen Verlaufs beobachtet werden. Dies dürfte durch die verschlechterte Reproduzier-

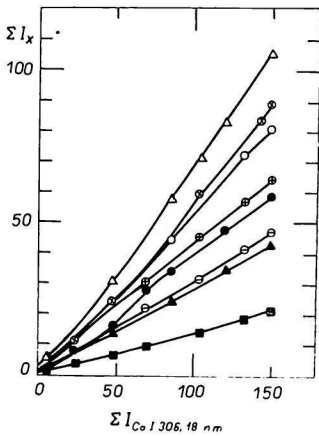


Abb. 5. Beziehungskurven für die Anregung bei 50 Zündungen pro Sekunde bei (+) Polarität der Trägerelektrode. Δ Si I 251,61 nm; \otimes Fe I 272,09 nm; \circ Mg I 293,69 nm; \oplus Ca II 315,89 nm; \bullet Al I 308,22 nm; \ominus Si I 250,69 nm; \blacktriangle Fe I 281,33 nm; \blacksquare Mg I 293,85 nm.

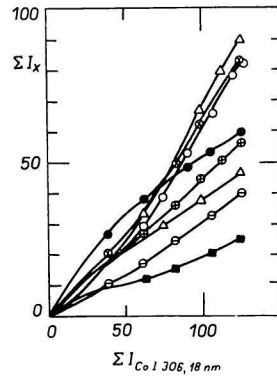


Abb. 6. Beziehungskurven für die Anregung bei 25 Zündungen pro Sekunde bei (+) Polarität der Trägerelektrode. \circ Mg I 293,69 nm; Δ Si I 251,61 nm; \bullet Al I 308,22 nm; \oplus Ca II 315,89 nm; \otimes Fe I 272,09 nm; \ominus Si I 250,69 nm; \blacktriangle Fe I 281,33 nm; \blacksquare Mg I 293,85 nm.

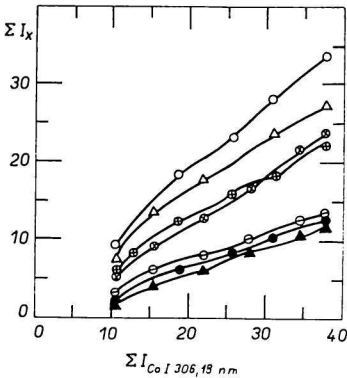


Abb. 7. Beziehungskurven für die Anregung bei 50 Zündungen pro Sekunde bei (-) Polarität der Trägerelektrode. \circ Mg I 293,69 nm; \otimes Fe I 272,09 nm; \oplus Ca II 315,89 nm; \ominus Si I 250,69 nm; \bullet Al I 308,22 nm; \blacktriangle Fe I 281,33 nm; Δ Si I 251,61 nm.

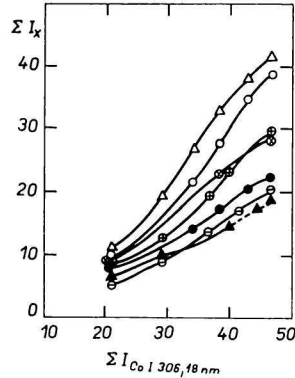


Abb. 8. Beziehungskurven für die Anregung bei 25 Zündungen pro Sekunde bei (-) Polarität der Trägerelektrode. Δ Si I 251,61 nm; \circ Mg I 293,69 nm; \otimes Fe I 272,09 nm; \oplus Ca II 315,89 nm; \bullet Al I 308,22 nm; \ominus Si I 250,69 nm; \blacktriangle Fe I 281,33 nm.

barkeit der Bestimmung ihrer einzelnen Punkte verursacht sein. Im großen und ganzen kann man sagen, daß bei (\pm) Polarität und 100 Zündungen pro Sekunde sowie auch bei 50 Zündungen pro Sekunde der ganze Abschnitt der 100 Sekunden dauernden Exposition durch eine gleichmäßige Verdampfung der analytischen Elemente gegenüber dem Co-Bezugselement gekennzeichnet ist.

Bei 50 Zündungen pro Sekunde und \oplus Polarität der Trägerelektrode (Abb. 5) weisen mit Ausnahme der Al 308,22 Linie, alle Linienpaare eine Proportionalität in der Verdampfung auf. Eine Veränderung der Zündungszahl von 50 auf 25 pro Sekunde bei \oplus Polarität der Trägerelektrode (Abb. 6) beeinflußt die Verdampfung des Bezugselements nur geringfügig und die Intensitätsanstiege bleiben konstant. Deutlicher beeinflußt wird aber durch diese Veränderung nach ca. 45 Sekunden Exposition die Proportionalität zwischen der Verdampfung des analytischen und des Bezugselements. Nach Ablauf von ungefähr 80 Sekunden, wahrscheinlich infolge der Erwärmung des gesamten Trägerelektrodenkopfs, gleicht sich der Verdampfungsprozeß wieder aus, und der Verlauf der Beziehungskurven deutet wieder auf eine Proportionalität der Verdampfung.

Bei \ominus Polarität der Trägerelektrode und einer Zündungszahl von 50 oder 25 pro Sekunde (Abb. 7 und 8) sind die Ergebnisse am wenigsten günstig. Die Intensitätsanstiege sind sowohl auf der Achse der analytischen Elemente wie auch auf der Achse des Bezugselements wesentlich kleiner gegenüber den bisher diskutierten Fällen, so daß schon nicht mehr von proportionellen Bereichen gesprochen werden kann. Der Intensitätsanstieg der ersten Etappe ist in der Regel wesentlich höher als

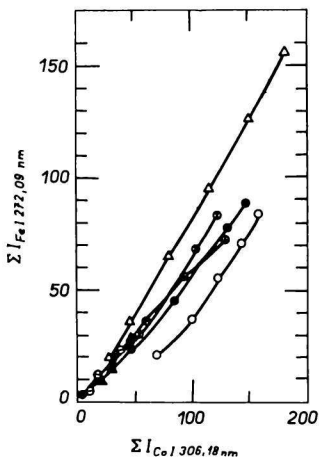


Abb. 9. Beziehungskurven für das analytische Linienpaar Fe 272,09/Co 306,18 bei allen sieben Anregungstypen.

Zündungszahl: Δ 100 s⁻¹; \bullet 50 s⁻¹;
 \circ 50 s⁻¹; \oplus 50 s⁻¹; \otimes 25 s⁻¹; \blacktriangle 25 s⁻¹;
 \circ 25 s⁻¹.

Polarität: Δ (\pm); \bullet \oplus ; \circ \ominus ; \oplus (\pm);
 \otimes \oplus ; \blacktriangle \ominus ; \circ (\pm).

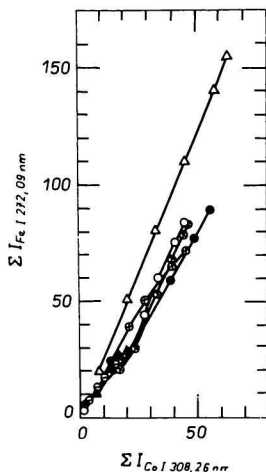


Abb. 10. Beziehungskurven für das analytische Linienpaar Fe 272,09/Co 308,26 bei allen sieben Anregungstypen.

Zündungszahl: Δ 100 s⁻¹; \bullet 50 s⁻¹;
 \circ 50 s⁻¹; \oplus 50 s⁻¹; \otimes 25 s⁻¹; \blacktriangle 25 s⁻¹;
 \circ 25 s⁻¹.

Polarität: Δ (\pm); \bullet \oplus ; \circ \ominus ; \oplus (\pm);
 \otimes \oplus ; \blacktriangle \ominus ; \circ (\pm).

in allen weiteren Etappen, was daher kommen dürfte, daß durch die mechanische Stoßwelle der Zündung das jeweilige Material in das Plasma gelangt, wogegen in den restlichen Etappen das Material vorwiegend durch Verdampfung in das Plasma gelangt. Der ausdrucksvollste Einfluß einer Reduktion der Zündungszahl sowie der Polarität kann an dem Paar Fe/Co beobachtet werden. Ein Vergleich der analytischen Paare Fe 272,09 nm und Co 306,18 nm, sowie Fe 272,09 nm und

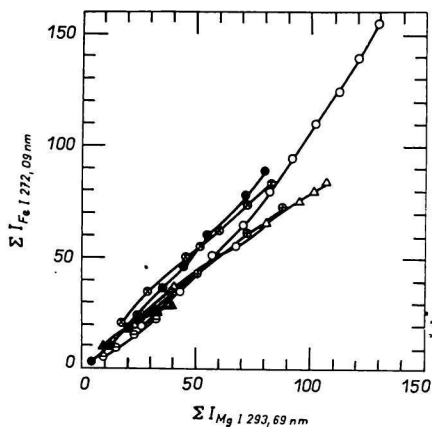


Abb. 11. Beziehungskurven für das analytische Linienpaar Fe 272,09/Mg 293,69 bei allen sieben Anregungstypen.

Zündungszahl: ○ 100 s⁻¹; ● 50 s⁻¹;
 ⊖ 50 s⁻¹; ⊕ 50 s⁻¹; ⊗ 25 s⁻¹; ▲ 25 s⁻¹;
 △ 25 s⁻¹.

Polarität: ○ (±); ● ⊕; ⊖ ⊖; ⊕ (±);
 ⊗ ⊕; ▲ ⊖; △ (±).

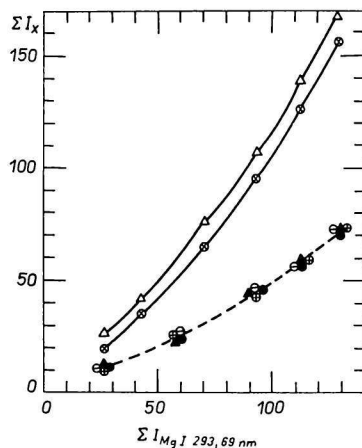


Abb. 12. Beziehungskurven für die Anregung bei 100 Zündungen pro Sekunde bei (±) Polarität der Trägerelektrode unter Anwendung der Mg 293,69 Linie als Bezugslinie.

▲ Fe I 281,33 nm; ● Al I 308,22 nm;
 ⊖ Si I 250,69 nm; ⊕ Ca II 315,89 nm;
 ⊗ Fe I 272,09 nm; △ Si I 251,61 nm.

Co 308,26 nm in allen untersuchten Fällen zeigt, daß die vollkommendste Verdampfungsproportionalität bei der (±) Polarität und 100 Zündungen pro Sekunde erzielt wird (Abb. 9 und 10). In den anderen Fällen sind die Intensitätsanstiege auf beiden Achsen herabgesetzt, insbesondere bei ⊖ Polarität der Trägerelektrode und 25 Zündungen pro Sekunde sind sie extrem gering. Infolge dessen stellt dieser Fall die ungünstigste Anregungsweise dar.

Ähnlich verhält sich auch das analytische Linienpaar Fe 272,09 nm und Mg 293,69 nm (Abb. 11). Das Bezugsselement ist in diesem Falle das Hauptelement der Matrix. Der Unterschied vom vorhergehenden Fall besteht nur darin, daß der Verlauf der Beziehungskurven nicht mehr linear ist. Den ungünstigsten Fall stellt auch bei diesem Linienpaar die Kombination ⊖ Polarität der Trägerelektrode und 25 Zündungen pro Sekunde dar. Auch bei den anderen untersuchten Elementen verlieren die Beziehungskurven nach Ersetzen von Co durch Mg ihren linearen Verlauf (Abb. 12), was mit der schon beobachteten Tatsache übereinstimmt, daß es ungünstig ist als Bezugsselement bei der Pulveranalyse die Linie des gegebenen spektrophotographischen Puffers oder der Matrix zu wählen [6, 7].

Schlußfolgerung

Zum Schluß kann festgestellt werden, daß die größten und gleichmäßigsten Intensitätsanstiege der analytischen Elemente sowie auch des Bezugslements bei 100 Zündungen pro Sekunde und bei (\pm) Polarität erreicht werden. Eine Herabsetzung der Zündungszahl auf 50 wirkt sich noch nicht ungünstig auf die Proportionalität der Verdampfung aus, wohl aber eine Verringerung derselben auf 25 Zündungen pro Sekunde. Die Polarität der Trägerelektrode beeinflusst deutlich den Verlauf der Beziehungskurven. Insbesondere die \ominus Polarität der Trägerelektrode, wo die Trägerelektrode dauernd kathodisch geschaltet ist, gibt hinsichtlich der Verdampfung sehr ungünstige Ergebnisse. In diesem Falle sind die Intensitätsanstiege klein und ungleichmäßig. Die Ursache dafür liegt darin, daß die Trägerelektrode nicht vom Elektronenstrom getroffen wird und sich deshalb nicht genügend erwärmt. Aus diesem Grunde ist die Verdampfung von dieser Elektrode wesentlich geringer, als wenn die Trägerelektrode anodisch geschaltet ist. Hinsichtlich der Verdampfung ist eine Anregung bei 50 Zündungen pro Sekunde und \oplus Polarität der Trägerelektrode sehr wirksam, der Bogen brennt sehr stabil und die Intensitätsanstiege auf beiden Achsen der Beziehungskurven sind weitgehend gleichmäßig.

Literatur

1. Matherny M., *Z. Anal. Chem.* **209**, 293 (1965).
2. Filo O., Matherny M., Valentová M., *Zborník vedeckých prác VŠT*, S. 21. Košice 1963.
3. Saidel A. N., Prokofjew W. K., Rajskej S. M., *Spektraltabellen*, 2. Auflage, S. 296. VEB Verlag-Technik, Berlin 1961.
4. Meggers W. F., Corliss Ch. H., Scribner B. F., *Tables of Spectral-Line Intensities. NBS Monograph.* **32**, 5 (1961).
5. Plško E., *Chem. Zvesti* **18**, 830 (1964).
6. Filo O., Lavrin A., Matherny M., *Acta Geol.-Geograph. Univ. Comenianae, Geologica*, Nr. **15**, 219 (1968).
7. Flórián K., Lavrin A., Matherny M., Petričková-Flóriánová K., *Spectrosc. Lett.* **2**, 377 (1969).

Übersetzt von M. Matherny