

Studium des Einflusses von elektrischen Parametern des Wechselstromabreißbogens auf den Anregungsprozeß bei Atomemissionsspektren. II.*

Verfolgung von Plasmatemperatur und Elektronendruck in Abhängigkeit von der Polarität und der Zündungszahl

^aK. FLÓRIÁN, ^aM. MATHERNY und ^bŽ. RYBÁROVÁ

^aInstitut für analytische Chemie und ^bInstitut für chemische Grundlagen des Hüttenwesens
der Hüttenmännischen Fakultät der Technischen Hochschule, Košice

Eingegangen am 27. Dezember 1970

In der vorliegenden Arbeit wird die Bestimmungsweise der Plasmatemperatur und des Elektronendrucks bei Verwendung der Fe-, Mg- und Zn-Linien und Anregung im Wechselstromabreißbogen beschrieben. Es wird der Einfluß diskutiert, den eine Herabsetzung der Zündungszahl von 100 auf 50 und bis auf 25 pro Sekunde, sowie die Änderung der Polarität der Trägerelektrode auf die Temperaturbildung und den Elektronendruck im Plasma ausübt.

The way of plasma temperature and electron pressure determination is described in the present work. The sample is excited in A.C. arc and the spectral-lines of Fe, Mg, and Zn are followed. The influence of reduction of pulse numbers from 100 to 50 and even to 25 per second is discussed. Also the influence of electrode polarity on the plasma temperature and the electron pressure is studied.

Zu den wichtigen Charakteristiken der in der Emissionsspektralanalyse als Anregungsquelle verwendeten elektrischen Entladung gehören Temperatur und der Elektronendruck im Plasma. Die vorliegende Arbeit befaßt sich darum mit dem Einfluß der elektrischen Parameter des Wechselstromabreißbogens auf die Temperatur- und Elektronendruckwerte im Plasma während der Anregung. Die üblichste Methode zur Bestimmung der Plasmatemperatur ist die Methode nach *Ornštejn* [1] trotz ihrer Nachteile [2, 3]. Diese Methode beruht auf dem Erkenntnis, daß unter der Voraussetzung des thermischen Gleichgewichts im Plasma für das Verhältnis der Intensitäten zweier Spektrallinien ein und desselben Elements die folgende Gleichung gilt

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 v_1}{A_2 g_2 v_2} e^{-\frac{E_1 - E_2}{k T}} \quad (1)$$

Das Verhältnis I_1/I_2 ist nicht von der Konzentration des Elements, dessen Spektrallinien zur Untersuchung stehen, abhängig. Die für die Temperaturbestimmung

* Vorgetragen am IV. Tschechoslowakischen Spektroskopischen Kongreß in Štrbské Pleso, Hohe Tatra, September 1970.

zu benützenden Spektrallinien müssen den eindeutig definierten Anforderungen [4–6] entsprechen. Es ist zu bemerken, daß die gleichzeitige Erfüllung aller Anforderungen oft auf Schwierigkeiten stößt, was dann natürlicherweise die Präzision oder auch die Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse beeinflusst. Die gemessenen Werte sind deshalb als relativ zu betrachten und ihre Gültigkeit bezieht sich auf die gegebenen experimentellen Bedingungen und auf das gegebene thermometrische Element. Die Werte der Plasmatemperatur ermöglichen weiter die Berechnung des Elektronendrucks nach *Saha's* Gleichung [7] mit Hilfe des Verhältnisses der Intensität einer Ionenlinie und einer Atomlinie eines identischen Elements.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen und optischen Bedingungen, sowie die Anregungsbedingungen stimmen mit den in der Arbeit [8] angeführten Bedingungen überein.

Die Temperaturen wurden bei allen sieben Anregungstypen mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses zweier Spektrallinien von drei Elementen bestimmt, u. zw. Mg — wo die von *Hegemann* und *von Sybel* [9] vorgeschlagenen Linien benützt wurden, Fe — wo die von *Sobolev* [10] vorgeschlagenen Ionenlinien verwendet wurden, und Zn — bei Benützung der von *Dickhoff* [4] vorgeschlagenen Linien.

Bei Benützung der Fe-Ionenlinien diente eine Probe gebrannten Magnesits mit ca. 85% MgO- und 6,40% Fe₂O₃-Gehalt; bei Anwendung der Mg- und Zn-Linien aus Meerswasser gewonnenes Sintermagnetit mit ca. 95% MgO-Gehalt. Der ZnO-Gehalt in der MgO-Matrix wurde bei 8% gehalten. Bei der gegebenen Zn-Ionisationsspannung (9,4 eV) kann die angegebene ZnO-Konzentration die Plasmatemperatur nicht beein-

Tabelle 1

Verwendete Spektrallinien und deren Parameter

Element	Wellenlänge λ [nm]	$g \cdot A$ [10 ⁸ s ⁻¹]	Intensität im Cu-Bogen	Ionisations- spannung [eV]	Anregungs- spannung [eV]
Mg I	278,30	7,8	36	7,65	7,17
Mg I	333,67	1,2	9	7,65	6,43
Mg II	279,08	22,0	13	7,65	8,86
Fe II	256,25	136,0	20	7,86	5,82
Fe II	258,59	42,0	65	7,86	4,79
Zn I	307,21	2,0	10	9,39	8,11
Zn I	307,59	0,013	26	9,39	4,03

flussen [8]. Dieses ist fast eisenfrei, so daß sich die Intensitätskorrekturen wegen Koinzidenz der Zn- mit den Fe-Linien erübrigten. In allen drei Fällen wurde dem Sintermagnetit Kohlepulver im Verhältnis 1 : 9 beigemischt. Die benützten Spektrallinien und deren charakteristische Parameter laut Literaturangaben [11–13] befinden sich in Tabelle 1. Die errechneten Temperaturwerte resp. Elektronendruckwerte für die jeweiligen Anregungsbedingungen und thermometrische Elemente bringt die Tabelle 2.

Tabelle 2

Errechnete Temperatur- und Elektronendruckwerte

Polarität der Trägerelektrode	Zündungs- zahl [s ⁻¹] Element	100			50			25		
		Mg	Fe	Zn	Mg	Fe	Zn	Mg	Fe	Zn
(±)	$T \pm s_T$ [°K]	3642 ± 241	5035 ± 137	6172 ± 36	3585 ± 125	4776 ± 144	6146 ± 31	3250 ± 205	4516 ± 121	6195 ± 34
⊖	$T \pm s_T$ [°K]				3544 ± 91	4724 ± 164	6264 ± 51	3472 ± 118	4516 ± 182	6308 ± 36
⊕	$T \pm s_T$ [°K]				4117 ± 193	4864 ± 119	6133 ± 49	4066 ± 290	4620 ± 233	6182 ± 38
(±)	p_e [atm]	$4,06 \cdot 10^{-10}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	$3,54 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-10}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$	$9,75 \cdot 10^{-12}$	$3,28 \cdot 10^{-7}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$
⊖	p_e [atm]				$1,58 \cdot 10^{-10}$	$7,40 \cdot 10^{-7}$	$4,19 \cdot 10^{-4}$	$8,45 \cdot 10^{-11}$	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$4,40 \cdot 10^{-4}$
⊕	p_e [atm]				$1,09 \cdot 10^{-8}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$	$9,46 \cdot 10^{-9}$	$4,92 \cdot 10^{-7}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$

Diskussion

Die gemessenen Temperaturwerte sind je nach dem verwendeten thermometrischen Element sehr verschieden. Da die eine Zinklinie die höchste Anregungsspannung besitzt, wird diese Zinklinie vorwiegend im wärmsten Teil des Plasmas angeregt. Die mit Zn-Linien gemessenen Temperaturwerte (Tabelle 2) sind darum die höchsten, sie geben die Temperatur des Kerns der Bogenentladung an. Magnesium ist vorzugsweise in den Mantelschichten des Plasmas verteilt [14] und aus diesem Grunde entspricht auch das Intensitätsverhältnis den kühleren Mantelregionen des Plasmas. Die mit Hilfe der Mg-Linien gemessene Temperatur ist entsprechend dem oben gesagten die tiefste. Die mit Fe-Linien ermittelte Temperatur trifft gewissermaßen das Mittel zwischen den beiden vorher genannten. Die Ionisationsspannung von Fe unterscheidet sich nur wenig von der Mg-Ionisationsspannung, da aber bei Fe die Ionenlinien verwendet wurden, welche vorzugsweise in inneren Plasmaregionen angeregt werden, liegt die ermittelte Temperatur höher als die mit Mg-Linien gemessene. Diese Festlegung gilt auch für den Elektronendruck, welcher eine Funktion der Temperatur ist. Der gegenseitige Vergleich der gewonnenen Temperaturwerte stützt sich auf einen statistischen Test [15], mit Hilfe dessen die signifikante Übereinstimmung zweier Größen bestimmt wird, die ein arithmetisches Mittel darstellen und deren Standardabweichung bekannt ist (Tabelle 3).

Tabelle 3

Gegenseitiger statistischer Vergleich der Temperaturwerte

Thermo- metrisches Element	Polarität der Trägerelektrode	Zündungszahl pro Sekunde				
		100	50	25		
Fe	(±)	$T_{100} > T_{50}$	=	$T_{50} > T_{25}$	=	$T_{\ominus}$
	⊖	$T_{(\pm)}$		$T_{\ominus} = T_{(\pm)}$		
	⊕	$T_{\ominus}$		$T_{50} = T_{25}$		
Mg	(±)	$T_{100} = T_{50}$	=	$T_{50} > T_{25}$	=	$T_{\ominus}$
	⊖	$T_{(\pm)}$		$T_{\ominus} = T_{(\pm)}$		
	⊕	$T_{\ominus}$		$T_{50} = T_{25}$		
Zn	(±)	$T_{100} = T_{50}$	<	$T_{50} = T_{25}$	<	$T_{\ominus}$
	⊖	$T_{(\pm)}$		$T_{\ominus} = T_{(\pm)}$		
	⊕	$T_{\ominus}$		$T_{50} = T_{25}$		

Bemerkung: T_{100} Temperatur bei 100 Zündungen; T_{50} Temperatur bei 50 Zündungen; T_{25} Temperatur bei 25 Zündungen; $T_{(\pm)}$ Temperatur bei (±) Polarität der Trägerelektrode; $T_{\ominus}$ Temperatur bei ⊖ Polarität der Trägerelektrode; $T_{\oplus}$ Temperatur bei ⊕ Polarität der Trägerelektrode.

Was den Einfluß der Zündungszahl ohne Rücksichtnahme auf die Polarität der Trägerelektrode betrifft, wurde bei den Fe- und insbesondere bei den Mg-Linien bewiesen, daß eine Reduktion der Anzahl von Zündungen immer eine Verminderung der Plasmatemperatur und eine Senkung des Elektronendruckes zur Folge hat. Diese direkte Funktionsabhängigkeit zwischen Plasmatemperatur und Elektronendruck wurde schon früher experimentell beobachtet und statistisch nachgewiesen [16].

Bei Verwendung der Zn-Linien wiesen die gemessenen Plasmatemperaturwerte bei einer statistischen Sicherheit von 99% keine signifikanten Unterschiede auf.

Bei einer konstanten Anzahl von Zündungen beeinflußt die Polarität der Trägerelektrode die Temperatur folgendermaßen. Bei Zn-Linien, also im warmen Kern des Plasmas werden bei anodischer Schaltung der Trägerelektrode niedrigere Temperaturen als bei kathodischer Schaltung erreicht, wogegen bei Mg-Linien deutlich höhere Temperaturen erreicht werden. Diese widersprüchliche Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß bei anodischer Schaltung der Trägerelektrode, diese vom Elektronenstrom getroffen wird, infolge dessen auch die Verdampfung größer ist. In diesem Falle ist das Plasma in höherem Maße mit Magnesium-Atomen angereichert, als es bei kathodischer Schaltung der Trägerelektrode der Fall ist. Der gemessene Temperaturwert wird in diesem Falle von der Tatsache beeinflußt, daß bei der Anreicherung des Plasmas mit Mg-Atomen die statistische Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen mit dem gleichströmigen Elektronenfluß erhöht ist.

Im Falle der Zn-Linien, welche vorwiegend im warmen Plasmakern angeregt werden, wird die geringfügig erhöhte Temperatur bei kathodischer Polarität der Trägerelektrode, wo die Verdampfung geringer ist, dadurch verursacht, daß eine Menge von Zn-Atomen in diesem Falle nur im wärmsten Plasmakern verbleiben.

Schlußfolgerung

Zum Schluß kann festgestellt werden, daß sich die schon früher ausgesprochenen Annahmen über die Richtigkeit der Bestimmung der Plasmatemperatur bestätigt haben, da die durch Messen gewonnenen Werte von der Art des benützten thermometrischen Elements abhängig sind; ebenso wurde die direkte Funktionsabhängigkeit zwischen Temperatur und Elektronendruck bestätigt.

Als grundsätzlich neu ist das Erkenntnis zu werten, daß durch Herabsetzen der Zündungszahl von 100 pro Sekunde bis auf 25 pro Sekunde bei Verwendung von Mg- und Fe-Linien die Temperatur im Durchschnitt um etwa 450°K herabsinkt. Die aus Intensitätsangaben der Zn-Linien gewonnenen Temperaturwerte weisen im Rahmen der festgelegten Standardabweichungen auf völlig übereinstimmende Temperaturen von etwa $6170 \pm 30^\circ\text{K}$ im warmen Kern der Wechselstromabreißbogen Entladung.

Die Veränderungen der aus den Intensitätsverhältnissen der Fe- und Mg-Linien gewonnenen Temperaturwerte sind bei Umstellung der Trägerelektrodenpolarität von ($\pm$) auf $\ominus$ noch vernachlässigbar, aber bei $\oplus$ Polarität sind sie schon deutlich größer.

Literatur

1. Ornštejn L. S., Brinkmann H., *Physica* **1**, 797 (1934).
2. Porter R. W., Anderson T. P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **3**, 279 (1963).
3. Bardocz A., Vanyek M., Vörös T., *Magy. Kém. Foly.* **66**, 483 (1960).

4. Dickhoff J. A. M., *Proceeding CSI-VI*, S. 162. Amsterdam 1967.
5. Kranz E., *Dissertation*, S. 87. Technische Hochschule, Meinigen 1967.
6. Semjonova O. P., *Izv. Vysš. Učeb. Zaved., Fiz.* **6**, 33 (1958).
7. Saha H. N., Saha N. K., *A Treatise of Modern Physics*, S. 655. Indian Press, Allahabad and Calcutta 1934.
8. Flórián K., Matherny M., *Chem. Zvesti* **25**, 407 (1971).
9. Hegemann R., von Sybel C., *Z. Wiss. Photograph.* **50**, 463 (1955).
10. Sobolev N. N., *Ž. Eksp. Teor. Fiz.* **13**, 5 (1943).
11. Saidel A. N., Prokofjew W. K., Rajskij S. M., *Spektraltabellen*, 2. Auflage, S. 296. VEB Verlag-Technik, Berlin 1961.
12. Meggers W. F., Corliss Ch. H., Scribner B. F., *Tables of Spectral-Line Intensities. NBS Monograph.* **32**, 5 (1961).
13. Corliss Ch. H., Bozmann W. R., *Experimental Transition Probabilities of Spectral-Lines of Seventy Elements. NBS Monograph.* **53**, 25 (1962).
14. Svoboda V., *Chem. Listy* **55**, 1035 (1961).
15. Świętosławska J., *Spektralna analiza emisyjna*, S. 300. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1957.
16. Rybárová Ž., *Chem. Zvesti* **25**, 331 (1971).

Übersetzt von M. Matherny