

Studium der Anregung von Emissionsspektren durch Mittelspannungsfunkenentladung. II. Verfolgung der Verdampfung mittels der Bezugskurvenmethode

K. FLÓRIÁN

*Lehrstuhl für Chemie der Hüttenmännischen Fakultät der Technischen Hochschule,
043 85 Košice*

Eingegangen am 15. Mai 1973

Der zweite Teil der Artikelserie über die spektrochemischen Eigenschaften der Mittelspannungsfunkenentladung ist Untersuchungen der Verdampfung aus dem Krater der Graphitelektrode gewidmet. Dieser Vorgang wird unter Anwendung von sechs verschiedenen Anregungsarten, die durch Wechseln der Elektrodenpolarität und durch Änderung der Zündungszahl pro Zeiteinheit geschaffen werden, mittels der Methode der Bezugskurven verfolgt. Es wird eine teilweise Modifizierung des bei der Konstruierung von Bezugskurven üblichen Verfahrens, die aus den spezifischen Eigenschaften der Funkenentladung hervorgeht, beschrieben.

The second part of a series of papers dealing with spectrochemical properties of medium voltage spark discharge is devoted to the study of evaporation from the cavity in a graphite electrode. This process is studied by the evaporation relation curves method using six different types of excitation. These are realized by varying the electrode polarity and the number of ignitions in a time unit. A modification of the usual procedure of the construction of evaporation relation curves is described following from the specific properties of the spark discharge.

Durch Wechseln der Elektrodenpolarität und durch Abändern der Zündungszahl pro Zeiteinheit wurden sechs verschiedene Anregungsarten in der Mittelspannungsfunkenentladung geschaffen, die reihum einer komplexen Beurteilung unterzogen werden. In der Arbeit [1] wurden die gewählten Anregungsbedingungen eingehend charakterisiert und mittels der Streudiagramm-Methode [2–5] wurden die einzelnen Kombinationen der Spektrallinienpaare Ca, Fe und Si der analytischen Elemente und Co — des Bezugselementes überprüft. Anhand der gewonnenen Ergebnisse wurden dann die günstigsten Spektrallinienpaare für jede der untersuchten Anregungsart ausgewählt. Der vorliegende Teil der Artikelserie ist dem Studium der Verdampfung aus dem Krater der Graphit-Trägerelektrode gewidmet, wobei die Methode der Bezugskurven, die in die spektrochemische Praxis von *Plško* [6] eingeführt wurde, verwendet wird. Für jeden Typ der ausgewählten Anregungsbedingungen wurde der Verlauf der Bezugskurven der anhand der Ergebnisse aus Arbeit [1] ausgewählten günstigsten Spektrallinienpaare untersucht.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen, optischen und Anregungsbedingungen sind mit den in Arbeit [1] angeführten Bedingungen identisch. Ein Unterschied besteht lediglich in der Expositions-

Tabelle 1

Verwendete Expositionszeiten

Typ der Anregungsbedingungen	Zeitabschnitt								Gesamt-expositions-dauer [s]	Gesamt-zündungszahl
	1	2	3	4	5	6	7	8		
100 Zündungen pro Sekunde	1	2	3	5	10	20	40	90	171	17 100
50 Zündungen pro Sekunde	2	4	6	10	20	40	80	180	342	17 100

zeit, was durch die spezielle Exponierung beim Aufnehmen der Spektren für die Konstruktion der Bezugskurven verursacht wird. In diesem Fall hat sich nämlich die Fahrspetrogramm-Technik [6–12] eingebürgert, d. h. die Kassette des Spektrographen bewegt sich in bestimmten und konstanten Zeitintervallen, ohne die Entladung zu löschen. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß es infolge der Bewegung der Kassette des Spektrographen zu einer gegenseitigen Verschiebung von untereinander liegenden Spektren kommen kann. Aus diesem Grunde wurde das herkömmliche Aufnahmeverfahren der Bezugskurven durch ein Verfahren, welches mit einer eingebauten Hartmannschen Blende (T-Blende) aus dem Spektrographen PGS-2 arbeitet, die es ermöglicht acht Spektren hintereinander ohne Kassettenvorschub zu exponieren, ersetzt. Eine ähnliche Lösung wurde auch von *Kubová* und *Plško* [13] vorgeschlagen. Die genannten Autoren verwendeten eine Stufen-Blende (S-Blende), wobei das Integrierungsvermögen des Photomaterials für eine direkte Gewinnung von Integralintensitätswerten genützt wird. Ein gewisser Nachteil besteht bei beiden Methoden in der Einschränkung der aufgenommenen Spektrenzahl auf 9 bzw. 6 Spektren [13]. Im besprochenen Fall stellen jedoch

K. FLÓRIÁN

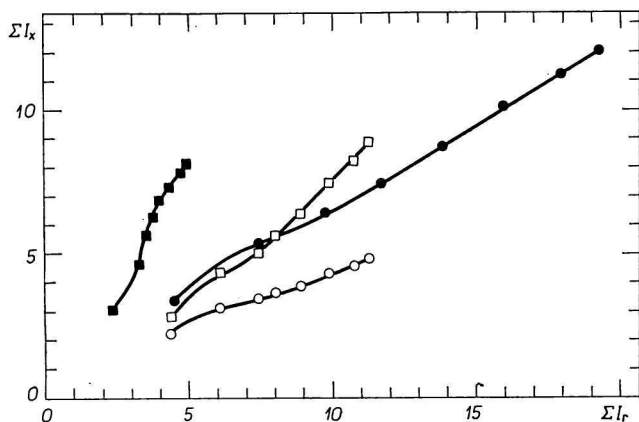


Abb. 1. Bezugskurven der günstigsten Linienpaare bei der Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und \ominus Polarität der Trägerelektrode.

□ Si 251/Co 304; ○ Fe 302/Co 304; ● Fe 259,8/Co 258; ■ Ca 317/Co 306.

8 hintereinander aufgenommene Spektren eine ausreichende Zahl dar. Ferner war es notwendig auch das übliche Verfahren bei der Wahl der Expositionszeiten zu ersetzen, da bei der Verwendung der Funkenentladung bei mehr als zwei, höchstens drei hintereinander aufgenommenen Spektren und gleichbleibenden Expositionszeiten (z. B. 8 mal

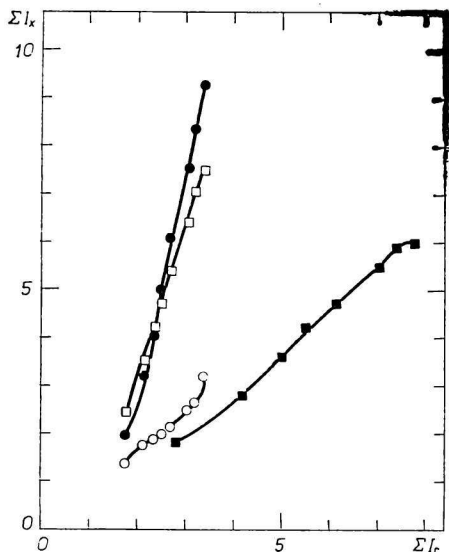


Abb. 2. Bezugskurven der günstigsten Linienpaare bei der Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und \oplus Polarität der Trägerelektrode.

□ Si 288/Co 306; ○ Fe I 296/Co 306;
● Fe II 259,8/Co 306; ■ Ca 317/Co 304.

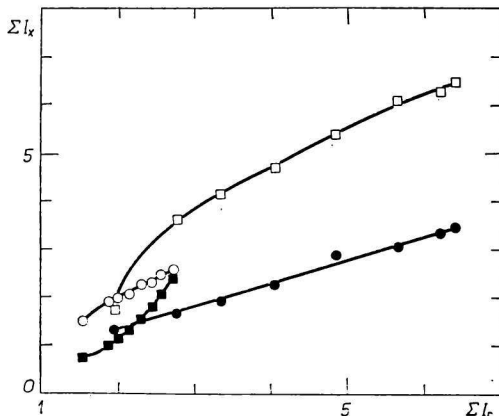


Abb. 3. Bezugskurven der günstigsten Linienpaare bei der Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und (\pm) Polarität der Trägerelektrode.

□ Si 288/Co 258; ○ Fe 296/Co 306;
● Fe 259,8/Co 258; ■ Ca 315/Co 306.

5 Sekunden, 8 mal 10 Sekunden u. ä.) für die einzelnen Zeitabschnitte keine meßbaren Schwärzungen der Spektrallinien erzielt werden konnten. Möglicherweise könnte durch Verwendung der in der Arbeit [13] vorgeschlagenen Modifikation dieser Nachteil z. T. beseitigt werden. Falls jedoch das herkömmliche Expositionsverfahren durch ein Verfahren ersetzt wurde, bei welchem mit ansteigenden (quasigeometrisch wachsenden) Expositionszeiten gearbeitet wird (Tabelle 1) wurden bei allen acht aufeinander folgenden Spektren meßbare Schwärzungen erzielt. Die Expositionszeiten wurden so gewählt, daß die Gesamtzündungszahl bei jeder Anregungsart — ähnlich wie bei der Untersuchung der spektrochemischer Eigenschaften der Bogenentladung [7, 8] — identisch ist.

Auf ähnliche Art wurden die für die Aufstellung der Bezugskurven dienenden Spektren exponiert. Die gewonnenen Spektren wurden mikrophotometrisch ausgewertet; die untersuchten Spektrallinien sind mit den in [1] angeführten Linien identisch. Die gemessenen Schwärzungswerte der Spektrallinien sowie die Werte γ und k die durch das in [1] beschriebene Verfahren gewonnen wurden, dienten als Eingabewerte für die Berechnung der Integralintensitätswerte der einzelnen Spektrallinien mittels des Programms ECC-F-72

[14]. Das erwähnte Programm ermöglicht die Transformierung der aufgegebenen Schwärzungswerte zu l - und I -Werten, eine eventuelle Untergrundkorrektur und die Berechnung der Integralintensitätswerte gleichzeitig für mehrere Spektrallinien. Anhand der so gewonnenen Integralintensitätswerte wurden dann für die einzelnen Anregungsarten die Bezugskurven der in Arbeit [1] ausgewählten günstigsten Spektrallinienpaare, die auf den Abb. 1 bis 6 veranschaulicht sind, aufgestellt. Um den Verdampfungsverlauf bei allen sechs Anregungsarten vergleichen zu können, bringt Abb. 7 die angeführten Bezugskurven des Linienpaars Fe II 259,9 nm/Co II 258,09 nm für alle untersuchten Anregungsarten.

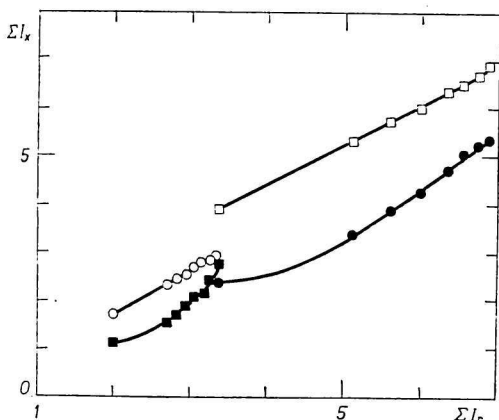


Abb. 4. Bezugskurven der günstigsten Linienpaare bei der Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde und \ominus Polarität der Trägerelektrode.

□ Si 288/Co 304; ○ Fe 302/Co 306;
● Fe 259,8/Co 304; ■ Ca 315/Co 306.

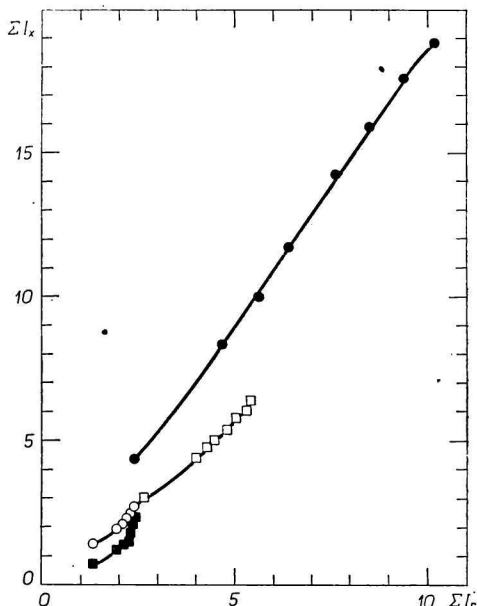


Abb. 5. Bezugskurven der günstigsten Linienpaare bei der Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde und \ominus Polarität der Trägerelektrode.

□ Si 288/Co 304; ○ Fe 302/Co 306;
● Fe 259,9/Co 258; ■ Ca 315/Co 306.

Diskussion

Auf Grund des Verlaufs der Bezugskurven der untersuchten Spektrallinienpaare bei den einzelnen Anregungsbedingungen (Abb. 1 bis 6) ist festzustellen, daß bei der Funkenentladung — im Vergleich mit der Bogenentladung [7, 8] — deutlich ein kleinerer Intensitätszuwachs auf der Achse der analytischen Elemente sowie auch auf der Achse des Bezugs-elementes erzielt wird. Auch verläuft die Verdampfung — reihum bei allen Anregungsarten — recht ungleichmäßig, da der höchste Intensitätszuwachs in den ersten Zeitintervallen, d. h. in den ersten Sekunden der Entladung erreicht wird. Diese Tatsache bestätigt die Annahme, die bereits bei der Verwendung der Bogenentladung

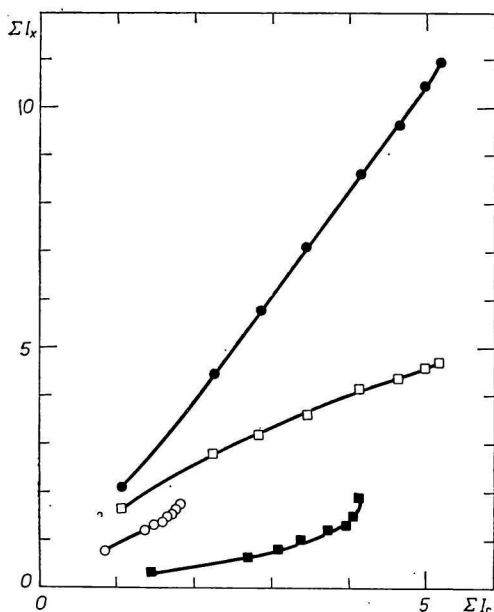


Abb. 6. Bezugskurven der günstigsten Linienpaare bei der Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde und (\pm) Polarität der Trägerelektrode.

□ Si 288/Co 258; ○ Fe 296/Co 306;
● Fe 259,9/Co 258; ■ Ca 315/Co 304.

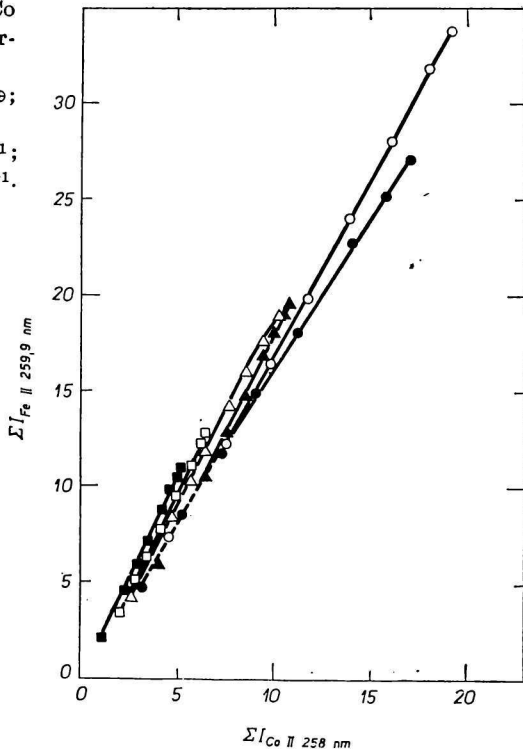
ausgesprochen wurde [7], daß es bei der Funkenentladung zu einem mechanischen „Hinausschleudern“ der Probe aus der Elektrodenbohrung infolge der „Stoßwelle“ bei der Zündung kommt, so daß nur ein Teil der Probe durch Verdampfung in den weiteren Zeitabschnitten in das Plasma gelangt. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen kam auch *Pliško* [15, 16] beim Studium der spektrochemischen Eigenschaften von Schüttelektroden.

Bei der Mehrheit der untersuchten Anregungsbedingungen ist eine Proportionalität zwischen der Verdampfung der analytischen Elemente und des Co-Bezugselementes zu beobachten, da die Linearität der untersuchten Abhängigkeiten nur vereinzelt gestört ist, u. zw. vorwiegend in den letzten Zeitintervallen, wo die Meß- und Auswertungsgenauigkeit infolge der geringen absoluten Werte des Intensitätszuwachses ohnedies klein ist. Eine Ausnahme bildet die Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und \ominus Polarität der Trägerelektrode, wo die Proportionalität ausschließlich in den ersten Zeitabschnitten gestört ist; es kann also diese Erscheinung nicht Ungenauigkeiten bei der Auswertung zugeschrieben werden.

Ein Vergleich des Verlaufs der Bezugskurven des Spektrallinienpaares Fe/Co (Abb. 7) für alle untersuchten Anregungsbedingungen erbringt, daß der höchste Intensitätszuwachs bei der Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und auch bei einer Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde und \ominus Polarität der Trägerelektrode erzielt wurden. Diese Tatsache läßt sich dadurch erklären, daß die Probenteilchen bei kathodischer Polarisation der Trägerelektrode durch den Elektronenstrom in das Plasma mitgerissen werden, der in diesem Falle die anodisch geschaltete Gegenelektrode bombardiert. Bei der Anregung mit \oplus Polarität ist der Intensitätszuwachs bei 100 wie bei 50 Zündungen pro Sekunde etwas geringer, und der niedrigste Intensitätszuwachs wird bei (\pm) Polarität erzielt. Dieser Umstand wird wahrscheinlich durch die Tatsache verursacht, daß bei (\pm) Polarität infolge der ständig wechselnden Richtung des Elektronenstroms ein Teil des auf mechanischem Wege ins Plasma gelangenden Probematerials wieder gegen die Trägerelektrode

Abb. 7. Bezugskurven des Fe II 259,9/Co II 258 Linienpaars für alle sechs untersuchten Anregungsarten.

Polarität: \square (\pm); \blacksquare (\pm); \bullet \ominus ; \triangle \oplus ;
 \circ \ominus ; \blacktriangle \oplus .
 Zündungszahl: \square 100 s⁻¹; \blacksquare 50 s⁻¹;
 \bullet 100 s⁻¹; \triangle 50 s⁻¹; \circ 100 s⁻¹; \blacktriangle 50 s⁻¹.



zurückgeworfen wird, infolgedessen wird die Zufuhr ins Plasma in diesem Falle nur durch die Verdampfung gesichert. Hierauf deutet auch die Tatsache, daß bei der Anregung mit \ominus bzw. \oplus Polarität der Trägerelektrode bedeutende Differenzen zwischen der Anregung mit 100 Zündungen und der Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde zu beobachten sind. Bei der Anregung mit (\pm) Polarität sind diese Differenzen vernachlässigbar. Die oben besprochenen Erscheinungen sind auch bei weiteren Spektrallinienpaaren zu beobachten, wenn auch — infolge der geringeren absoluten Intensität dieser Spektrallinien — nicht in so ausgeprägter Weise. Die angeführten Feststellungen stimmen z. T. mit den Ergebnissen der Arbeit [1] überein, wo festgestellt wird, daß die optimalste Anregungsart — hinsichtlich der Streudiagramm-Auswertung — die Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und \ominus Polarität der Trägerelektrode darstellt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die oben diskutierten Differenzen in der Verdampfung auch beim Studium der Verdampfung bei Verwendung der Bogenentladung beobachtet wurden [7, 8]. In diesem Falle wurden jedoch die günstigsten Ergebnisse bei der Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und (\pm) Polarität, und die ungünstigsten Werte bei der Anregung mit \ominus Polarität der Trägerelektrode erreicht.

Schlußfolgerung

Mit der geringfügig vom herkömmlichen Verfahren abgeänderten Methode der Bezugskurven wurde die Verdampfung aus dem Krater der Graphitelektrode bei sechs verschiedenen Anregungsarten mit der Mittelspannungsfunkentladung untersucht.

Es wurde festgestellt, daß die Verdampfung bei allen Anregungsarten sehr ungleichmäßig verläuft, da der höchste Intensitätszuwachs in den ersten, also kürzesten Zeitabschnitten erzielt wurde. Diese Erscheinung kann durch den akustisch-mechanischen Stoß bei der Zündung der Funkenentladung begründet werden, was allerdings bedeutet, daß das Material der Probe nicht nur durch den Verdampfungsvorgang ins Plasma gelangt, sondern auch durch mechanisches Einblasen. Bei allen untersuchten Anregungsarten ist die Verdampfung der analytischen Elemente und des Co-Bezugselementes proportional, was auch der meist lineare Verlauf der gewonnenen Bezugskurven bezeugt.

Die Werte des Intensitätszuwachses sind von der angewandten Anregungsart abhängig; der höchste Intensitätszuwachs wurde bei der Anregung mit \ominus Polarität der Träger-elektrode, der niedrigste bei (\pm) Polarität erreicht. Ein Vergleich mit den bei ähnlichen Untersuchungen der Anregung mit Bogenentladung gewonnenen Ergebnissen zeigt, daß diese Abhängigkeit von der Anregungsart bei der Bogenentladung gerade umgekehrt ist.

Der Verfasser dankt Doz. Ing. M. Matherny, CSc., für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen.

Literatur

1. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **28**, 204 (1974).
2. Strasheim, A. und Keddy, R. J., *Appl. Spectrosc.* **12**, 29 (1958).
3. Holdt, G. und Strasheim, A., *Appl. Spectrosc.* **14**, 64 (1960).
4. Holdt, G., *Emissionsspektroskopie*, S. 63. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
5. Matherny, M., *Chem. Zvesti* **24**, 112 (1970).
6. Plško, E., *Chem. Zvesti* **18**, 830 (1964).
7. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 407 (1971).
8. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **27**, 183 (1973).
9. Nová-Špačková, A., *Symposium über die Methoden zur Bestimmung niedriger Konzentrationen von Spurenelementen in mineralischen Rohstoffen*, S. 119. Smolenice 1969.
10. Medved, J. und Jarkovský, J., *ibid.* S. 129.
11. Medved, J. und Martiny, E., *ibid.* S. 151.
12. Koller, L. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **20**, 561 (1966).
13. Plško, E. und Kubová, J., *Chem. Zvesti* **27**, 781 (1973).
14. Flórián, K., *Programm ECC-F-72*, unveröffentlichte Ergebnisse.
15. Plško, E., *Emissionsspektroskopie*, S. 225. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
16. Plško, E., *Chem. Zvesti* **17**, 285 (1963).

Übersetzt von M. Matherny