

## Sledovanie budenia spektier práškovitých látok pri použití presypových elektród (II) Použitie časovo rozvinutých spektier na objasnenie mechanizmu prívodu vzorky do výboja

E. PLŠKO

*ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava*

Pri spektrálnej analýze nevodivých materiálov sa v poslednom čase čoraz viac pristupuje ku kontinuítym metódam budenia, pri ktorých sa do výboja dostáva stále nová vzorka. Prednosťou týchto metód je, že sa pri nich neuplatňujú vplyvy postupnej destilácie do takej miery ako pri vyparovaní vzorky z krátera elektród. Priebeh intenzity spektrálnych čiar s časom je pri uvedených metódach pri každom výboji (v prípade oblúka striedavého prúdu) rovnaký a nezávisí od doby trvania výboja. To má za následok zvýšenie správnosti výsledkov, pretože pomer intenzity analytickej spektrálnej čiary a čiary vnútorného štandardu sa môže meniť v závislosti od absolútnych koncentrácií príslušných vzoriek i pri ich konštantnom pomere [1]. Okrem toho je časová stabilita intenzity spektrálnych čiar dôležitá i z hľadiska fotoelektrickej registrácie, pričom umožňuje využiť aj prístroje bez integračného zariadenia (napríklad prístroj Spectrolecteur fy Cameca, Francúzsko).

Na kontinuítym spôsob prívodu práškovitých vzoriek do výboja boli vypracované viaceré spôsoby. Z týchto treba spomenúť najmä ich vdúvanie pomocou nosného plynu (najčastejšie vzduchu) v podobe aerosólu do výboja medzi horizontálnymi elektródami, a to či už zhora [2, 3] alebo zospodu [4]. Na kontinuítym prívod práškovitej vzorky do výboja sa používa aj lepiaca páska preťahovaná medzi elektródami [5]. Najjednoduchšie sú však presypové elektródy [6, 7], pretože na vnášanie vzorky do výbojového priestoru v tomto prípade nie je potrebné nijaké osobitné zariadenie. Vzorka sa pritom samočinne vysypáva z elektródy pôsobením výboja. Aby sa zistilo, kedy a akým spôsobom dochádza k sypaniu vzorky do medzielektródového priestoru a ako dochádza k jej vypareniu a vzbudeniu, skúmali sme časovo rozložené spektrá získané pomocou presypových elektród.

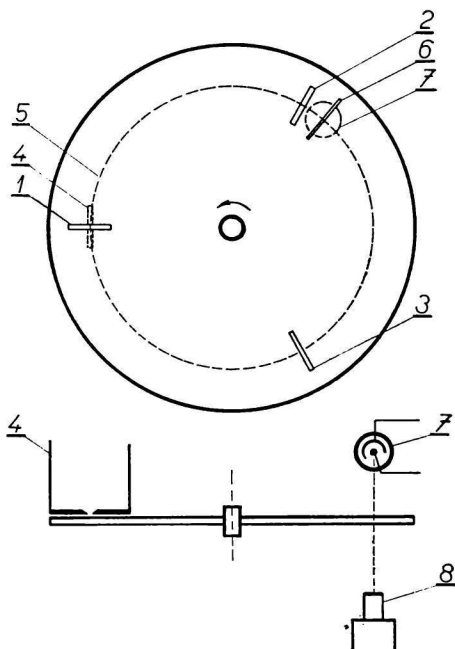
### Experimentálna časť

Časový rozklad spektier sa robil pomocou štrbín rotujúcich priečne pozdĺž štrbiny spektrografu. Na tento účel sa použil kotúč umiestený na osi synchronného motora o 100 otáčkach za minútu a opatrený tromi štrbinami o šírke 0,04 mm, umiestenými radiálne a posunutými navzájom o 120°. Zariadenie, schematicky znázornené na obr. 1, umožňuje zapalovanie prerušovaného oblúka s frekvenciou 5 c/s. Účinný polomer kotúča (vzdialenosť od stredu po tú časť, za ktorou sa nachádza štrbina spektrografu; na obr. 1 označené

prerušovanou kružnicou) sa zvolil tak, aby na výšku štrbiny 15 mm pripadal čas jednej periódy výboja (0,02 sekundy). Vzhľadom na šírku rotačných štrbín má zariadenie rozlišovaciu schopnosť ca 0,5 milisekundy, čo je dostatočné pre sledované účely.

Spomedzi rôznych možností získania časového rozkladu spektra [8] sme volili použitie rotačného kotúča so štrbinami kolmými na štrbinu spektrografu, okrem jeho jednoduchosťi najmä z toho dôvodu, aby bolo možné využiť pre ďalšie kvantitatívne hodnotenie rovnomerné osvetlenie štrbiny spektrografu za použitia osvetľovacej sústavy s medzicelou.

Ako zdroj budenia spektra slúžil elektronicky riadený generátor BIG-300 [9] v upravenom zapojení. Generátor možno prepnúť na „optickú kontrolu“ použitím na snímanie časovo rozložených spektier, pričom zapalovací impulz dostáva zvonka. Impulzy synchronne s prechodom štrbiny kotúča pred štrbinou spektrografu sme získali tak, že sme za miesto, kde sa nachádzala ďalšia štrbina kotúča, umiestili fotónku, na ktorú sa vrhalo svetlo zo štrbinovej lampy. Takým spôsobom dávala fotónka krátky elektrický impulz vždy vtedy, keď predchádzajúca štrbina bola pred hornou časťou štrbiny spektrografu (pozri obr. 1).

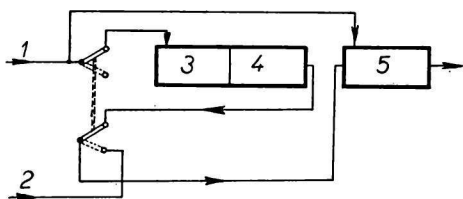


Obr. 1. Schéma zariadenia použitého na časový rozklad spektra.

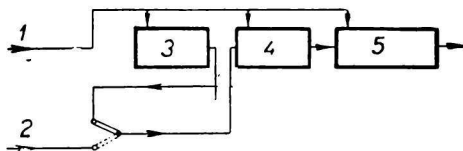
1, 2, 3. štrbiny na rotačnom kotúči, 4. štrbina spektrografu, 5. účinný polomer kotúča, 6. osvetlenie štrbinovou lampou, 7. fotónka, 8. štrbinová lampy.

Vznikajúci elektrický impulz však bol veľmi slabý na to, aby uviedol do chodu zapálenie oblúka cez generátor. Preto bolo potrebné zosilniť ho. Na tento účel sa používa [10] osobitný výkonný zosilňovač. V prístroji BIG-300 je zosilňovač impulzov prispôbený svojím výstupom podmienkam uvedenia do činnosti elektronického radiaceho zariadenia zapalujúceho výboj. Tento zosilňovač je však priamo napojený na generátor impulzov a pri prepnutí z elektrickej kontroly na optickú sa spolu s impulzovým generátorom vypojí, takže pre optickú kontrolu nie je využitý. Neekonomické komerčné zapojenie, pri ktorom je potrebné použiť pri optickej kontrole osobitný zosilňovač, pričom v prístroji zamontovaný zosilňovač nie je využitý a je vypojený, sme pozmenili tak, aby bolo možné použiť zosilňovač z generátora impulzov. Na to bolo potrebné upraviť zapojenie tak, aby sa pri prepojení prístroja z elektrickej kontroly na optickú neodpojil od siete celý generátor impulzov i so zosilňovačom, ale aby sa odpojil generátor impulzov od zosilňovača. Pritom zosilňovač ostáva v činnosti a na jeho vstup sa pripojí prívod od optickej kontroly. Tento sa podľa pôvodného zapojenia pripojil priamo na elektronické radiace zariadenie. Celé zapojenie je zrejme zo schémy na obr. 2.

Vonkajšie impulzy z fotónky sa podľa upravenej schémy privádzajú ešte pred elektrón-

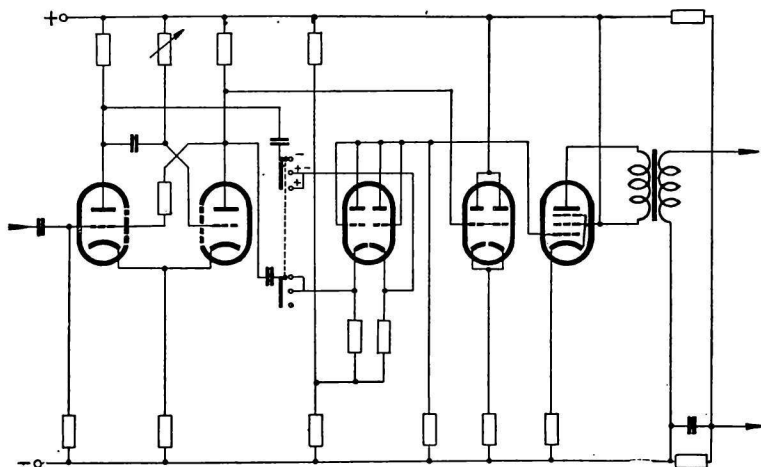


Obr. 2a. Bloková schéma pôvodného zapojenia generátora BIG-300.



Obr. 2b. Bloková schéma upraveného zapojenia generátora BIG-300.

kou, ktorá ich zdvojuje s fázovým posunom. Z pôvodne vmontovanej elektroniky sa po opisanej úprave využije pre zdvojenie a zosilnenie impulzu časť znázornená na obr. 3. Zariadenie potom umožňuje jedným elektrickým impulzom zapáliť výboj v oboch polperiódach, pričom na reguláciu fázového posunu medzi obidvoma impulzami možno použiť gombík označený „korekcia“.



Obr. 3. Schéma zosilňovača.

Prepojením polaritu na +; ± alebo — možno získať výboje páliace podľa potreby. Treba mať však na zreteli, že v generátore BIG-300 dochádza najprv k zapáleniu v — polperióde a potom v + polperióde. Fázu zapalovania možno riadiť pootočením kotúča so štrbinami vzhľadom na os synchronného motora.

Opísaná nenáročná úprava generátora umožňuje využiť ho na sledovanie časovo rozložených spektier aj inými z používaných spôsobov (rotačné zrkadlo, kmitajúce zrkadlo a pod.) bez potreby stavby náročnejších zosilňovacích zariadení, nevyhnutných pri pôvodnom zapojení. V prípade, že elektrický impulz dávaný fotónkou nie je dostatočný (napríklad veľmi úzke rotačné štrbiny a tým slabé osvetlenie fotónky), postačuje v opísanom prípade jeho zosilnenie pomocou jednoduchého predzosilňovača (napríklad predzosilňovač Křížik, Praha-Smíchov, Z-562).

Opísaným zariadením sa sledovali časovo rozvinuté spektrá za týchto experimentálnych podmienok:

*spektrograf: Q-24,*

*šírka štrbiny: 0,012 mm,*

*relatívny otvor kamery: 1 11,*

*osvetľovacia sústava: trojšošovková s medzizobrazením, výška medziclony 3,2 mm,*

*elektrody: trojdielne medené presypové,*

*medzielektrodová vzdialenosť: 8 mm (zvolená vzhľadom na optimálne podmienky pre oblúkové čiary [11]),*

*sledovaná látka: práškový CaCO<sub>3</sub>,*

*výboj: striedavý oblúk — súmerne v obidvoch polperiódach,*

*expozičná doba: 15 minút,*

*fotografický materiál: Agfa-Spektralblau-Hart,*

*vyvolávanie: Agfa 108, 3 1/2 minúty, 18 °C.*

Sčernanie získaných spektrogramov sa meralo rýchlofotometrom fy Zeiss VEB v určitých intervaloch pozdĺž spektrálnych čiar so štrbinou vysokou 8 mm, čo pri 20 násobnom zväčšení mikrofotometra zodpovedá priemernému sčernaniu v časovom intervale 0,5 milisekundy (rozlišovacia schopnosť zariadenia). Získané hodnoty sčernaní sa transformovali na relatívne hodnoty intenzity pomocou charakteristických kriviek sčernania.

## Výsledky a diskusia

Sňali sa časovo rozložené spektrá 4 zón výboja v axiálnom smere, aby bolo možné sledovať časový rozvoj spektra pozdĺž osi výboja. Výboj jednotlivých zón sa snímal ich zobrazením na medziclone, takže štrbina bola v jednotlivých prípadoch vždy rovnomerne osvetlená žiarením vychádzajúcim len zo sledovanej zóny výboja. Uvedené snímky sa urobili pri obidvoch polaritách presypovej elektródy v prvej polperióde, čo sa dosiahlo zamenením prívodov k elektródam. Výsledky časového rozkladu spektier boli v obidvoch prípadoch rovnaké. Na základe toho možno urobiť záver, že poradie polarít, v akom páli výboj v prvej a druhej polperióde vzhľadom na presypovú elektródu a proti-elektroúdu, nemá pri presypových elektródach pri použití prerušovaného oblúka striedavého prúdu vplyv.

Naproti tomu sa už na základe vizuálneho pozorovania dal zistiť jav, že intenzita spektrálnych čiar v prvej polperióde je iná než v druhej polperióde, a to v závislosti od charakteru spektrálnej čiary (oblúková, iskrová), ako aj od toho, o ktorú axiálnu zónu výboja ide. Toto sa nevzťahuje na čiary medzi tvoriacej materiál elektród, ktoré majú rovnaký priebeh intenzity v obidvoch polperiódach. Horenie v obidvoch polperiódach, kontrolované osciloskopicky, bolo pritom úplne rovnaké, takže rôznou dobou horenia výboja v jednotlivých polperiódach a tým i uvoľnením rôznej energie uvedený jav nie je možné vysvetlovať, čo je v súhlase i s chovaním čiar medzi.

Ako sa zistilo v práci [11], panujú za obdobných podmienok vo výboji pri použití presypovej elektródy teploty, pri ktorých prítomné vápnikové atómy sú len z malej časti ionizované, takže o koncentrácii vápnika v plazme výboja

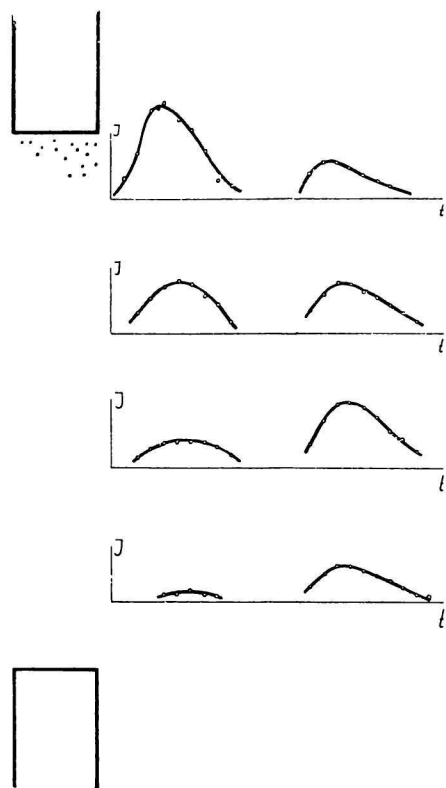
dáva dobrý obraz intenzita jeho oblúkových čiar. Za tým účelom je na obr. 4 uvedený časový priebeh intenzity spektrálnej čiary Ca I 3630,7 Å v rozličných zónach výboja.

Na obr. 4 vidieť, že koncentrácia vápnika v medzielektrodovom priestore sa mení, a to v závislosti od času i od axiálnej polohy. Z toho vyplýva, že sypanie materiálu nie je kontinuálne, ale nastáva jedine v dôsledku zapálenia výboja, keď sa z elektródy vysype určité množstvo materiálu, ktoré sa výbojom vyparuje a prevádza sa do vzbuđeného stavu.

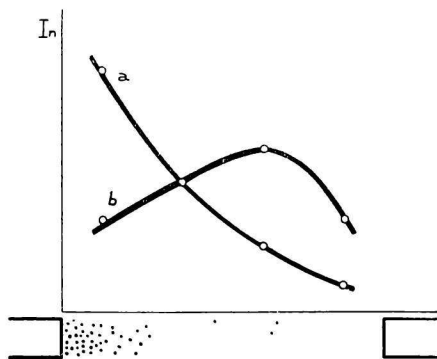
Zo značne vyššej intenzity žiarenia v prvej polperióde v zóne prilahlej k presypovej elektróde možno usudzovať, že k sypaniu materiálu do výboja dochádza najmä v prvej polperióde, kým v druhej polperióde k sypaniu materiálu z dosiaľ neznámych dôvodov nedôjde, resp. vysype sa len značne menej materiálu. Ako sme už spomenuli, tento jav nezávisí od polarít presypovej elektródy.

Na obr. 5 je znázornená axiálna závislosť maximálnej intenzity spektrálnych

čiar. Monotónny rýchly spád krivky *a* predstavujúcej závislosť maximálnej intenzity v prvej polperióde svedčí o tom, že v blízkosti protielektródy nie je na začiatku výboja prakticky nijaký vápnik, čo znamená, že pri každom výboji dochádza do medzielektrodového priestoru vždy nová vzorka. To má za následok malý vplyv postupnej destilácie jej zložiek, ako aj stabilnosť



Obr. 4. Časová závislosť intenzity spektrálnych čiar v jednotlivých zónach výboja.



Obr. 5. Axiálna závislosť maximálnej intenzity sledovanej spektrálnej čiary v prvej polperióde (*a*) a v druhej polperióde (*b*).

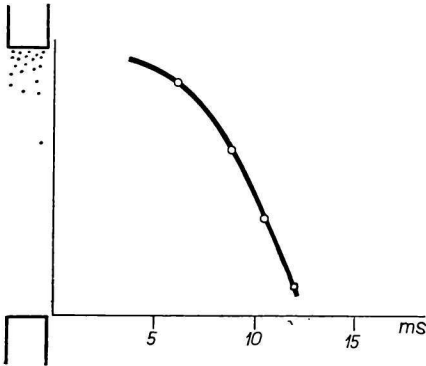
intenzity čiar v jednotlivých výbojoch a tým odpaľovacie krivky nezávislé od času [12].

Z obr. 4 vyplýva, že miesta s maximálnou koncentráciou vápnika v plazme (maximálna intenzita) sa s časom presúvajú do zón vzdialenejších od presypovej elektródy. Vzhľadom na to, že výboj medzi obidvoma polperiódami zháša, je možné v každej zóne vypočítať spoločné časové ťažisko ( $t_p$ ) intenzity obidvoch polperiód z hodnôt intenzity odčítaných v rovnakých časových intervaloch podľa vzorca

$$t_p = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} I_i \cdot t_i}{n}$$

Závislosť polohy ťažiska intenzity čiar vápnika od času možno pomocou zistených hodnôt  $t_p$  znázorniť graficky (obr. 6). Z povahy priebehu tejto závislosti možno usudzovať, že v medzielektrodovom priestore dochádza na začiatku prvej polperiódy k vysypaniu určitého množstva vzorky, ktoré padá k protielektrode a počas pádu sa odparuje. V prípade, že by sa vysypané množstvo

odparilo ihneď v zóne priľahlej k presypovej elektróde a do ďalšieho medzielektrodového priestoru by sa šírili pary sledovanej vzorky len difúziou, musela by rýchlosť ich šírenia klesať od presypovej elektródy k protielektrode, čo je



Obr. 6. Časová závislosť polohy ťažiska intenzity sledovanej spektrálnej čiar.

v rozpore s experimentálne zisteným priebehom. V súhlase so znížením hodnoty maximálnej intenzity žiarenia v druhej polperióde v blízkosti protielektrody (obr. 5, krivka *b*) však možno usudzovať, že za daných experimentálnych podmienok tesne nad protielektrodou už dôjde k úplnému vypareniu padajúceho práškovitého materiálu. O tom, že na protielektrode nedopadá za daných podmienok práškovitý sledovaný materiál, svedčí aj okolnosť, že v zóne priľahlej k protielektrode sa v prvej polperióde nebudú prakticky nijaké žiarenie (porov. obr. 4). Na základe toho výbojom neodparená časť vzorky, ktorú možno zachytiť na podložku uloženú pod elektródami, predstavuje častice, ktoré boli prúdom vzduchu (vznikajúceho náhlym oteplením pri začatí výboja) vyhodené

z výboja, v dôsledku čoho sa v ňom zdržali len kratší čas, ktorý nestačil na ich odparenie.

Priebeh závislosti ťažiska intenzity spektrálnych čiar od času (obr. 6) nevykazuje pri čase, keď dochádza k zapáleniu oblúka v druhej polperióde, pozorovateľný inflex, čo takisto nasvedčuje prv vyslovenému tvrdeniu, že v druhej polperióde nedochádza k sypaniu vzorky, ktoré by bolo porovnateľné s prvou polperiódou.

*Ďakujem R. Kurtišovi za vykonanie experimentálnej práce.*

### Súhrn

Opisuje sa úprava elektronicky riadeného generátora BIG-300 a zariadenie umožňujúce snímanie časovo rozložených spektier. Za použitia trojdielných medených presypových elektród boli snaté časovo rozložené spektrá z rozličných zón výboja (prerušovaný oblúk striedavého prúdu) v axiálnom smere. Zistilo sa, že v zóne prilahlej k presypovej elektróde je intenzita oblúkových čiar a teda i koncentrácia sledovanej látky v plazme značne väčšia v prvej polperióde než v druhej. Časový priebeh intenzity čiar medi tvoriacej materiál elektród je pritom v oboch polperiódach rovnaký. Jav nezávisí od polarity presypovej elektródy v prvej polperióde. K sypaniu vzorky do medzielektródového priestoru dochádza teda najmä v prvej polperióde. Charakter časovej závislosti axiálnej polohy ťažiska intenzity svedčí o tom, že vzorka vysypaná z presypovej elektródy na začiatku prvej polperiódy počas pádu k protielektróde sa výbojom odparuje a prevádza sa do vzбудeného stavu. Za použitých podmienok dochádza k úplnému odpareniu vzorky tesne nad protielektródou, na ktorú už nedopadá práškovitý materiál. O tom svedčí časový priebeh intenzity v prvej polperióde v zóne prilahlej k protielektróde.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ  
ПОРОШКООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ  
ПЕРЕСЫПАЮЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ (II)  
ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ РАЗВЕРНУТЫХ ВО ВРЕМЕНИ  
ДЛЯ ОБЪЯСНЕНИЯ МЕХАНИЗМА ПРИ ПОДАЧИ ОБРАЗЦА В РАЗРЯД

Э. Плшко

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук, Братислава

Описано приспособление генератора с электронным управлением БИГ-300 и установка, позволяющая снимание спектров развернутых во времени. При применении медного пересыпающего электрода, составленного из трех частей были сняты спектры развернуты во времени из разных зон разряда (прерывистая дуга переменного тока) в аксиальном направлении. Было определено, что в зоне прилегающей к пе-

ресыпающему электроду интенсивность дуговых линий и тем самым концентрация исследуемого вещества в плазме значительно больше в первом полупериоде чем в другом. Ход интенсивности линий меди, из которой состоит масса электродов, в обоих полупериодах одинаков. Это явление независимо от полярности пересыпающего электрода в первом полупериоде. Подача пробы в межэлектродное пространство происходит особенно в первом полупериоде. Характер зависимости во времени аксиального положения центра тяжести интенсивности во времени свидетельствует о том, что проба, которая была насыпана из пересыпающего электрода в начале первого полупериода во время падения к противостоящему электроду разрядом испаряется и переходит в возбужденное состояние. При примененных условиях проба совсем испаряется вблизи противостоящего электрода, на который уже не падает порошкообразный материал. Этому свидетельствует ход интенсивности во времени в первом полупериоде в зоне прилегающей к противостоящему электроду

UNTERSUCHUNG DER ANREGUNG DER SPEKTREN VON PULVERFÖRMIGEN  
STOFFEN BEI ANWENDUNG VON SCHÜTTELEKTRODEN (II)  
VERWENDUNG ZEITLICH AUFGELÖSTER SPEKTREN ZUR AUFKLÄRUNG  
DES MECHANISMUS DER ZUFÜHRUNG DER PROBE IN DIE ENTLADUNG

E. Plško

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

Es wird die Anordnung des elektronisch gesteuerten Generators BIG-300 und eine Vorrichtung beschrieben, die das Aufnehmen der zeitlich aufgelösten Spektren ermöglicht. Unter Benützung von dreiteiligen kupfernen Schüttelektroden wurden die zeitlich verteilten Spektren aus verschiedenen Entladungszonen (Wechselstromabreissbogen) in axialer Richtung aufgenommen. Es wurde festgestellt, dass in der zur Schüttelektrode anliegenden Zone die Intensität der Bogenlinien und also auch die Konzentration des untersuchten Stoffs im Plasma in der ersten Halbperiode bedeutend grösser ist als in der zweiten. Der zeitliche Verlauf der Intensität der Linien des Kupfers, welches das Material der Elektroden bildet, ist dabei in beiden Halbperioden gleich. Diese Erscheinung ist unabhängig von der Polarität der Schüttelektrode in der ersten Halbperiode. Zur Schüttung der Probe in den Zwischenelektrodenraum kommt es also namentlich in der ersten Halbperiode. Der Charakter der zeitlichen Abhängigkeit der axialen Lage des Schwerpunkts der Intensität zeugt davon, dass die aus der Schüttelektrode zu Beginn der ersten Halbperiode ausgeschüttete Probe während des Falls zur Gegenelektrode durch Entladung verdampft und in einen angeregten Zustand überführt wird. Unter den angewandten Bedingungen kommt es zu einem völligen Verdampfen der Probe knapp oberhalb der Gegenelektrode, auf die kein pulverförmiges Material mehr auffällt. Dies wird durch den zeitlichen Verlauf der Intensität in der ersten Halbperiode in der der Gegenelektrode anliegenden Zone bestätigt.



## LITERATÚRA

1. Rubeška I., *Kandidátska dizertačná práca VŠCHT*, Praha 1962.
2. Rusanov A. K., Tarasova T. I., *Ž. anal. chim.* **10**, 267 (1955).
3. Ipatov P. P., Tokovoj N. A., Zolotuchin G. E., Zagarskij T. I., Kopejkin J. A., *Nekotoryje voprosy emissionnoj i molekularnoj spektroskopii*. CBTI Krasnojarskogo sovnarchoza 1960, 146.
4. Rusanov A. K., *Chemia Analytyczna* **7**, 389 (1962).
5. Danielsson A., Sundkvist G., Lundgren F., *Revue Univ. des Mines* **9**, XV, 358 (1959).
6. Feldman C., Ellenburg J., *Anal. Chem.* **27**, 1714 (1955).
7. Czakow J., *Revue Univ. des Mines* **9**, XV, 341 (1959).
8. Bardócz A., *Acta Geologico-geographica Univ. Comenianae* **6**, 39 (1963).
9. Bardócz A., *Spectrochim. Acta* **7**, 238 (1955).
10. Bardócz A., Varsányi F., *Z. Naturforsch.* **10a**, 1031 (1955); Bardócz A., Varsányi F., *Nature* **177**, 222 (1956).
11. Plško E., *Chem. zvesti* **16**, 777 (1962).
12. Czakow J., *Riport* No 102/VIII, Instytut badań jądrowych, Warszawa 1959.

Do redakcie došlo 6. 2. 1963

*Adresa autora:*

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