

Sledovanie odparovania nevodivých materiálov z uhlíkových elektród pri spektrálnej analýze

E. PLŠKO

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Vynesenie závislosti integrálnej intenzity spektrálnej čiary jedného prvku v závislosti od integrálnej intenzity spektrálnej čiary druhého prvku umožňuje sledovať ich odparovanie. Získané teoretické závislosti sa overili pre prípad frakčnej destilácie, ako aj pre prípad rovnomerného vyparovania. Pomocou odvodených závislostí sa hodnotí vplyv budiacich podmienok na rovnomernosť odparovania prvkov z krátera uhlíkovej elektródy.

Aby bolo možné kvantitatívne hodnotiť rovnomernosť odparovania jednotlivých zložiek vzorky z krátera elektródy, vypracovali sme osobitný postup, vhodný najmä na sledovanie rovnomernosti odparovania analyzovaného prvku a prvku vnútorného štandardu, pretože sleduje vzťah rýchlosti odparovania dvoch prvkov.

Rovnomernosť odparovania prvku vnútorného štandardu s analyzovaným prvkom počas celej expozičnej doby je veľmi dôležitá najmä pri metódach čiastočného odparenia vzorky. Kvalitatívne možno priebeh odparovania jednotlivých zložiek vzorky sledovať pomocou tzv. rozvinutých spektrogramov, získaných pomocou pohybujúcej sa kazety. Na takto získaných záznamoch je priebeh intenzity spektrálnych čiar, prislúchajúcich prvkom odparujúcim sa súčasne, podobný, na základe čoho možno robiť závery o ich postupe do plazmy.

Ak vynesieme integrálnu intenzitu sledovanej spektrálnej čiary v závislosti od integrálnej intenzity spektrálnej čiary prislúchajúcej inému prvku, pričom ich hodnotu meriame v určitých časových intervaloch horenia výboja, možno získanú závislosť využiť na kvantitatívne hodnotenie rovnomernosti vyparovania obidvoch sledovaných zložiek, resp. v širšom pohľade na sledovanie kinetiky odparovania jednotlivých zložiek za daných experimentálnych podmienok.

Teoretická časť

Vezmime za základ závislosti intenzity spektrálnej čiary od koncentrácie príslušného prvku Lomakinov a Scheibeho vzťah [1, 2].

Integrálna intenzita J v čase t sa potom rovná:

$$J_t = a \int_0^t C_i^b \cdot dt, \quad (1)$$

kde C_i predstavuje okamžitú koncentráciu sledovaného prvku v plazme výboja. Okamžitá koncentrácia sledovaného prvku v plazme výboja je pri daných

budiacich podmienkach funkciou pôvodnej koncentrácie tohto prvku vo vzorke (c) a času od začatia horenia výboja:

$$C_t = f(c; t). \quad (2)$$

V pomerne krátkom časovom intervale možno okamžitú koncentráciu považovať za konštantnú, takže prírastok integrálnej intenzity, prislúchajúci danému časovému intervalu, možno v súhlase s (I) vyjadriť vzťahom

$$\Delta J = a \cdot C_t^b \cdot \Delta t. \quad (3)$$

Smernica k vzťahovej krivky, udávajúcej závislosť integrálnej intenzity spektrálnej čiary jedného prvku od integrálnej intenzity spektrálnej čiary súčasne vyparovaného druhého prvku, rovná sa potom pomeru príslušných prírastkov:

$$k = \frac{\Delta J_1}{\Delta J_2} = \frac{a_1 \cdot C_{1t}^{b_1}}{a_2 \cdot C_{2t}^{b_2}}. \quad (4)$$

V prípade rovnomerného vyparovania obidvoch sledovaných prvkov bude pomer ich koncentrácií v plazme nezávislý od času, takže možno napísať:

$$\frac{C_{1t}}{C_{2t}} = Q, \quad (5)$$

kde Q je konštanta rovná pomeru pôvodných koncentrácií c_1/c_2 . Za podmienky $b_1 = b_2$ sa bude smernica vzťahovej krivky rovnáť výrazu, ktorý sa dostane dosadením (5) do (4):

$$k = \frac{a_1}{a_2} \cdot Q^{b_1}. \quad (6)$$

Keďže rovnica (6) obsahuje v prípade rovnomerného odparovania obidvoch sledovaných prvkov do výboja na pravej strane len konštantné veličiny nezávislé od času, bude mať vzťahová krivka za týchto podmienok lineárny priebeh.

V prípade nerovnomerného odparovania obidvoch sledovaných prvkov, spôsobeného ich frakčnou destiláciou, bude sa pomer ich okamžitých koncentrácií meniť s časom, takže veličina Q nebude konštantná, ale sa bude meniť, na základe čoho sa bude v súhlase so (6) meniť aj smernica vzťahovej krivky. V časových úsekoch, v ktorých sa prednostne vyparuje prvok I , bude vzťahová krivka strmšia, kým v časových intervaloch, keď nastáva prudšie vyparovanie prvku 2 , bude jej priebeh plochejší.

Veźmeme napríklad, že sa v dôsledku frakčnej destilácie najprv odparuje rýchlejšie prvok 2 než prvok I . Za týchto podmienok je Q menšie než c_1/c_2 , takže smernica vzťahovej krivky bude nízka, čo zodpovedá skutočnosti, keďže za týchto podmienok rastie integrálna intenzita spektrálnej čiary druhého

prvku, kým integrálna intenzita prvého prvku je prakticky stále nulová. Keď sa v dôsledku takejto frakčnej destilácie odparí prchavejší prvok 2, nastane odparovanie prvku 1, stúpne hodnota Q a tým i smernica vzťahovej krivky, pretože integrálna intenzita spektrálnej čiary prvku 2 už ďalej nevzrastá a rastie len integrálna intenzita spektrálnej čiary prvku 1.

V prípade totálneho vypálenia vzorky sa pri udržovaní pomerne konštantnej teploty a použití homologických čiar konečný bod takto získanej krivky nachádza pri danom pomere pôvodných koncentrácií vo vzorke prakticky na tom istom mieste. Voľbou rozličných budiacich podmienok (prerušovanie výboja, prídavok rozličných tavidiel, nosičov a pod.) sa však priebeh vzťahovej krivky, ktorým sa do daného bodu dostaneme, mení. Pri najrovnomernejšom odparovaní obidvoch zložiek je v súlade s rovnicou (6) najbližší priamke.

Namiesto intenzít sledovaných spektrálnych čiar možno do vzťahových kriviek vynášať aj ich logaritmy (hodnoty Y_i). Za týchto podmienok sa pri rovnomernom odparovaní obidvoch sledovaných prvkov dostane lineárna vzťahová krivka so smernicou rovnou jednej. Nevýhodou logaritmického vyjadrenia je však okolnosť, že v prípade výraznej frakčnej destilácie je spočiatku intenzita spektrálnej čiary menej prchavej zložky prakticky nulová. Logaritmus nuly sa rovná mínus nekonečnu, takže grafické vynesenie logaritmickej vzťahovej krivky za týchto podmienok nie je možné.

Z uvedeného vyplýva, že pri sledovaní frakčnej destilácie je výhodnejšie vynášať do vzťahovej krivky integrálne intenzity sledovaných spektrálnych čiar merané v určitých časových intervaloch, kým v prípade, že sa blížíme k rovnomernému odparovaniu obidvoch zložiek, je možné vynášať aj logaritmy intenzít.

Experimentálna časť a výsledky

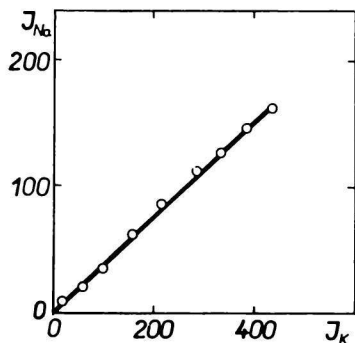
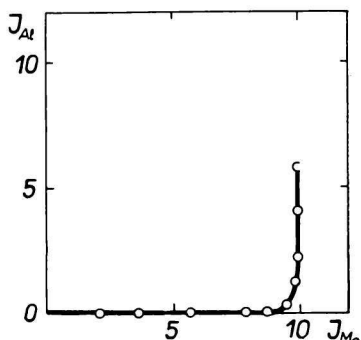
Prípád typickej frakčnej destilácie možno demonštrovať na vyparovaní zmesi MgO s Al_2O_3 (1 : 1) z krátera uhlíkovej elektródy za použitia oblúka jednosmerného prúdu o 6 A. Spektrum sa snímalo pomocou spektrografu Q-24, pričom každých 10 sekúnd sa kazeta posúvala ďalej. Sčernanie spektrálnych čiar Mg 2780 Å a Al 2652 Å sa urobilo pomocou kalibračnej krivky na intenzity, pričom sa vykonala korekcia na pozadie. Pripočítaním intenzity ďalšieho stupňa sa vždy získala ďalšia a ďalšia integrálna intenzita. Vynesením korešpondujúcich integrálnych intenzít sa získa vzťahová krivka (obr. 1). Z jej priebehu možno vidieť, že za daných experimentálnych podmienok najprv destiluje prakticky do výboja len horčík a iba po jeho vydestilovaní sa začína destilácia ťažšie prchavého kyslíčnika hlinitého.

Naproti tomu priamkový priebeh vzťahovej krivky (obr. 2), získanej obdobne pre Na_2CO_3 a K_2CO_3 (čiary Na 2680 Å, K 3446 Å), zmiešané v pomere 1 : 1, svedčí o rovnomernom súčasnom vstupovaní do výboja obidvoch sledovaných alkalických kovov.

Ako príklad ďalšej použiteľnosti vzťahových kriviek uvedieme hodnotenie vplyvu podmienok budenia na možnosti použitia syntetického štandardu zo zmesi Al_2O_3 a SiO_2

pri analýze kaolínu. Merania sa robili za použitia fotoelektrického adaptéra RSV k spektrografu Q-24. Použitý adaptér (nachádzajúci sa na Ústave optiky a spektroskopie NAV v Berlíne) umožňuje súčasnú registráciu integrálnej intenzity dvoch spektrálnych čiar v čase. Zo získaných záznamov možno pohodlne určiť hodnoty integrálnej intenzity po jednotlivých časových intervaloch odparovania.

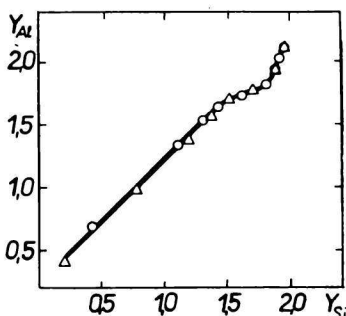
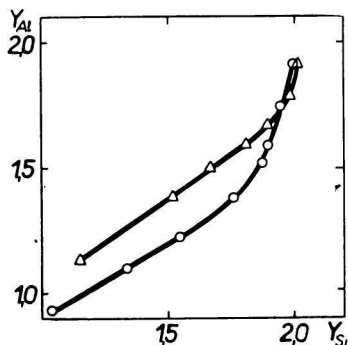
V prvom prípade sa šňalo spektrum zmesi $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ v pomere 1 : 2 za použitia oblúka striedavého prúdu z generátora ABR-3 o intenzite 6 A. Získaný vyparovací



Obr. 1. Vzťahová krivka pre odparovanie MgO a Al_2O_3 .

Obr. 2. Vzťahová krivka pre odparovanie Na_2CO_3 a K_2CO_3 .

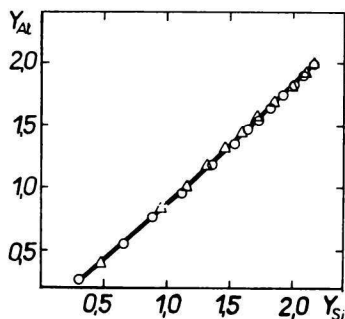
diagram pre čiary Al 3082 Å a Si 2881 Å je na obr. 3 (○), kým (Δ) je vzťahová krivka pre vyparovanie kaolínu. V obidvoch prípadoch sa spočiatku rýchlejšie vyparuje kremík, kým hliník ako ťažšie prechavý prvok sa vyparuje za ním, ako to vidieť na stúpajúcej smernici vzťahovej krivky ku koncu odparovania. Z porovnania obidvoch kriviek možno ďalej vidieť, že v prípade kaolínu, kde je hliník s kremíkom spolu viazaný, je ich odparovanie rovnomernejšie, ako to zodpovedá menej zahnutému priebehu príslušnej krivky. Značné zlepšenie rovnomernosti odparovania možno dosiahnuť primiešaním vhodného tavidla do sledovanej vzorky. Použila sa zmes vzoriek s uhličitanom lítnym v pomere 0,9 : 1. Získané vzťahové krivky sú pre zmes Al_2O_3 a SiO_2 , ako aj pre kaolín uvedené



Obr. 3. Vzťahová krivka pre ○ zmes Al_2O_3 a SiO_2 ; Δ kaolín.

Obr. 4. Vzťahová krivka pre ○ zmes Al_2O_3 a SiO_2 ; Δ kaolín. Zmiešané s Li_2CO_3 .

na obr. 4. V prvej časti odparovania sa účinne prejavuje vplyv Li_2CO_3 . Po určitej dobe však v dôsledku značnejšej prchavosti uhličitan lítny oddestiluje a ostane zvyšok skúmanej látky, z ktorej sa opäť začína prednostne odparovať kremík, ako o tom svedčí pokles smernice vztahovej krivky za priamkovou časťou, až nakoniec sa odparí zvyšok hliníka, čo sa prejavuje silným vzrastom smernice vztahovej krivky v poslednej fáze odparovania. V súhlase so spomínaným vplyvom prerušovania výboja na rovnomernosť odparovania sa pri použití prerušovaného výboja o parametroch: doba horenia ku dobe medzery 1 : 3, pričom trvanie výboja je 1/20 sek., získajú pre zmes kysličníkov, ako aj pre kaolín priamkové vztahové krivky (obr. 5). Svedčí to o dobrej rovnomernosti odparovania kremíka a hliníka, takže za daných experimentálnych podmienok možno použiť syntetické



Obr. 5. Vztahová krivka pre \circ zmes Al_2O_3 a SiO_2 ; Δ kaolín. Zmiešané s Li_2CO_3 . Prerušovaný oblúk.

štandardy, pretože vplyv rozdielnosti štruktúry je potlačený. Ďalší význam rovnomerného odparovania hlavných zložiek treba vidieť i v tom, že počas celej expozičnej doby sa udržiava prakticky rovnaká teplota výboja, čo sa v dobrom odzrkadľuje i v znížení vplyvu tohto faktora na výsledky analýzy, najmä pri metóde úplného vyparenia vzorky [3]. Zloženie plynov v plazme možno pritom po celú expozičnú dobu považovať za úmerné zloženiu vzorky, čo má základný význam najmä pri metóde čiastočného odparovania vzorky.

ИЗУЧЕНИЕ ИСПАРЕНИЯ НЕПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ } 1

Э. Плшко

Институт неорганической химии Словацкой академии наук, Братислава

Отношения испарения двух элементов из углеродного электрода можно изучать построением зависимости интегральной интенсивности (J) спектральной линии, соответствующей в отдельных промежутках времени одному элементу, в зависимости от такой же величины, соответствующей другому элементу. Направляющая таким образом полученной кривой отношения равняется:

$$k = \frac{\Delta J_1}{\Delta J_2} = \frac{a_1 \cdot C_{1t}^{b_1}}{a_2 \cdot C_{2t}^{b_2}}$$

где a_1, a_2, b_1, b_2 — константы, соответствующие использованным спектральным линиям, а C_{1t}, C_{2t} — концентрации исследуемых элементов в плазме разряда в данный момент времени. В случае равномерного испарения обоих элементов отношение их концентраций будет постоянно и равно отношению их первоначальных концентраций в образце $c_1/c_2 = Q$. Вследствие этого если $b_1 = b_2$ направляющая кривой отношения при равномерном испарении постоянна и равна

$$k = \frac{a_1}{a_2} \cdot Q b_1.$$

При равномерном испарении кривая отношения переходит в прямую. В случае фракционированной перегонки Q зависит от времени; кривая отношения будет искривляться. При преимущественном испарении элемента 1 направляющая кривой отношения будет иметь большое значение и наоборот.

Случай явной фракционированной перегонки демонстрируется на смеси $MgO-Al_2O_3$ (рис. 1), где сначала испаряется Mg и только после его испарения переходит в плазму Al из менее летучего Al_2O_3 , что подтверждается малым значением направляющей кривой отношения, которое после отгонки магния резко возрастает. Равномерное испарение демонстрируется на примере щелочных металлов. В случае испарения натрия и калия из смеси Na_2CO_3 и K_2CO_3 получаем линейную кривую отношения (рис. 2). В конце работы указывается на возможность применения кривых отношения для изучения испарения основных компонентов из каолина и из смеси Al_2O_3 с SiO_2 . Кривые на рис. 3 показывают, что исследуемые элементы, если применить дугу переменного тока, испаряются более равномерно из каолина. Если прибавить Li_2CO_3 равномерность испарения улучшается (рис. 4), но после испарения углекислого лития из остатка образца отгоняется опять преимущественно кремний и, наконец, алюминий. Если применить обрывную дугу, то получим равномерное испарение, которое характеризуется линейной кривой отношения (рис. 5) как для смеси, так и для каолина, благодаря чему можно применять искусственные стандарты.

Preložila T. Dillingerová

UNTERSUCHUNG DER VERDAMPFUNG VON NICHTLEITENDEN MATERIALIEN AUS DEN KOHLEELEKTRODEN IM VERLAUF DER SPEKTRALANALYSE

E. Plško

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften, Bratislava

Man kann die Verhältnisse der Verdampfung aus einer Kohlelektrode für zwei Elemente verfolgen, indem man die integrale Intensität (J) der Spektrallinie eines Elements in bestimmten Zeitabschnitten jener des zweiten Elements graphisch gegenüberstellt. Für die Neigung der auf diese Art erhaltenen Beziehungskurve gilt dann

$$k = \frac{\Delta J_1}{\Delta J_2} = \frac{a_1}{a_2} \frac{C_{1t}^{b_1}}{C_{2t}^{b_2}},$$

wobei a_1 , a_2 , b_1 , b_2 die für verwendete Spektrallinien charakteristischen Konstanten bedeuten, und C_{1t} und C_{2t} momentane Konzentrationen der verfolgten Elemente im Entladungspasma darstellen. Im Falle einer gleichmäßigen Verdampfung beider Elemente ist das Verhältnis der Konzentrationen konstant und gleicht dem Verhältnis der Ausgangskonzentrationen in der Probe $c_1/c_2 = Q$. Infolge dessen ist bei $b_1 \doteq b_2$ die Neigung der Beziehungskurve bei einer gleichmäßigen Verdampfung konstant

$$k = \frac{a_1}{a_2} \cdot Q^{b_1},$$

und die Beziehungskurve hat in diesem Falle einen Linearen Verlauf. Bei der fraktionierten Destillation ist Q von der Zeit abhängig, und die Beziehungskurve ist deshalb gekrümmt. Bei der Vorzugsverdampfung des Elements 1 ist die Neigung dieser Kurve groß und umgekehrt.

Der Fall einer markanten fraktionierten Destillation wird am Gemisch von MgO und Al_2O_3 (Abb. 1) demonstriert. Aus diesem Gemisch verdampft zuerst Mg, und erst nach dessen Verdampfung folgt der Übergang von Aluminium aus dem weniger flüchtigen Al_2O_3 in das Plasma. Dies ist aus der anfangs sehr niedrigen und nach Verdampfung von Mg stark anwachsenden Neigung der Beziehungskurve ersichtlich. Die gleichmäßige Verdampfung wird an Alkalimetallen demonstriert. Bei der Verdampfung von Natrium und Kalium aus einem Gemisch von Na_2CO_3 und K_2CO_3 erhält man eine lineare Beziehungskurve (Abb. 2). Abschließend wird die Möglichkeit der Verwendung von Beziehungskurven für die Verfolgung des Verdampfens der Hauptbestandteile des Kaolins und eines Gemisches von Al_2O_3 und SiO_2 angeführt. Die Kurven in der Abb. 3 zeigen, daß bei Verwendung des Wechselstrombogens die verfolgten Elemente gleichmäßiger aus Kaolin verdampft werden. Die Gleichmäßigkeit der Verdampfung wird durch Zugabe von Li_2CO_3 erhöht (Abb. 4); nach Verdampfung von Li_2CO_3 folgt jedoch die Vorzugsdestillation von Silicium und zum Schluß verdampft Aluminium. Bei Verwendung des Abreibbogens erreicht man sowohl für das Gemisch als auch für Kaolin eine gleichmäßige, durch die lineare Beziehungskurve charakterisierte Verdampfung (Abb. 5), was eben die Benutzung synthetischer Standardde ermöglicht.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Lomakin B. A., *Z. anorg. allgem. Chem.* **187**, 75 (1930).
2. Scheibe G., Schnettler O., *Naturwiss.* **19**, 134 (1931).
3. Slavín M. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **10**, 407 (1938).

Do redakcie došlo 20. 7. 1964

Adresa autora:

Inž. Eduard Piško, C. Sc., Ústav anorganickéj chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.