

Untersuchung der spektrochemischen Anregung von Pulvermaterialien durch zeitauflösende Technik. II.* Überwachung der Intensitätsverhältnisse und der Verdampfungsprozesse

E. KRAKOVSKÁ und M. MATHERNY

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

Eingegangen am 17. September 1979

Es wurden Intensitätsverhältnisse, die Verdampfungsprozesse sowie die Proportionalität zwischen den Intensitätswerten der analytischen Linien und der Bezugslinie untersucht. Diese Parameter wurden anhand der Veränderungen der Intensität/Zeit-Verhältnisse im Rahmen der Brennperiode des Abreißbogens gewertet.

The intensity relations, evaporating processes, and proportionality between the analytical and reference lines have been studied. These parameters have been evaluated on the basis of changes of the intensity/time relations during the A.C. discharge period.

Были изучены отношения интенсивности процессов испарения и пропорциональности аналитических линий и линий сравнения. Эти параметры были рассчитаны на основании изменений временных зависимостей интенсивностей в период дуги переменного тока.

Die Vorexperimente mit einer MgO-Matrix [1] haben gezeigt, daß auch im Rahmen einer 5 ms langen Brennperiode (Brennphase) eines Wechselstrom-abreißbogens die ΔY -Werte der analytischen Linienpaare sich bedeutend und unterschiedlich ändern können. Diese Erscheinungen sind durch die spektrochemischen Eigenschaften der beiden Linien des analytischen Linienpaars, sowie die Grundeigenschaften der beiden Elemente und ihrer gegebenen Verbindungsformen bedingt. Um die Probleme weiter zu klären, wurden die Intensitätsverhältnisse und die Verdampfungsprozesse der MgO-Matrix für die schon definierten Temperaturbedingungen [2] mittels der Intensität/Zeit-Kurven sowie der integralen Bezugskurven [3] untersucht. Diese Untersuchungen wurden weiter durch die $\Delta Y = f(t)$ Abhängigkeiten ergänzt.

* I. Teil: *Chem. Zvesti* 33, 240 (1979).

Experimenteller Teil

Um reproduzierbare Vergleichsbedingungen zu schaffen, wurden für die experimentellen Untersuchungen die gleichen Parameter wie bei der Untersuchung der Plasmatemperatüreigenschaften [2] angewendet. Die gemessenen Schwärzungswerte der Al-, Ca-, Co-, Fe-, Mg- und Si-Spektrallinien wurden anhand der I -Transformation [4] zunächst in die I -Werte und weiter in die relativen Intensitätswerte I umgerechnet. Die notwendigen Transformationsparameterwerte γ und k für die Transformationsoperation wurden mittels des Programms *DEPALT G/K-M-78* [5] berechnet. Die integralen Intensitätswerte ΣI_x und ΣI_r wurden wiederum programmiert und mittels des Programms *ECC-F-72* [6, 7] berechnet. Die diskutierten Abhängigkeiten sind auf den Abbildungen 1 bis 6 veranschaulicht und beziehen sich auf die Abreißbogenanregung mit 50 und 25 Zündungen pro Sekunde. Es wurde immer mit einem konstanten 0,36 ms langen Auswertungsschritt gearbeitet.

Diskussion

Bei der Untersuchung des Verdampfungsprozesses war es bei der gegebenen experimentellen Technik [1, 2, 8] und den Bedingungen [2, 8, 9] nur in der Zeitspanne von 0,36 bis 4,68 ms möglich, meßbare Spektrallinien der untersuchten Elemente zu erhalten. Deshalb bestehen die $I = f(t)$ Abhängigkeiten sowie die integralen Bezugskurven aus 15 und manchmal nur aus 11 Schritten, wobei ein Schritt 0,36 ms der Brennperiode representiert.

Die Verläufe der Intensität/Zeit-Abhängigkeiten (Abb. 1 und 2) sind immer durch Maximumkurven gekennzeichnet. Die Intensitäten ab der Zeitspanne von 0,36 bis 1,08 ms sind, bei der gegebenen experimentellen Technik, nur mit einer mäßigeren Präzision meßbar. Die maximalen aktuellen Intensitätswerte wurden

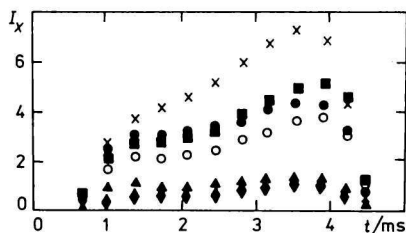


Abb. 1. Verlauf der Intensität/Zeit-Abhängigkeit für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde.

● Mg; ▲ Ca; ■ Fe; × Si; ◆ Al; ○ Co.

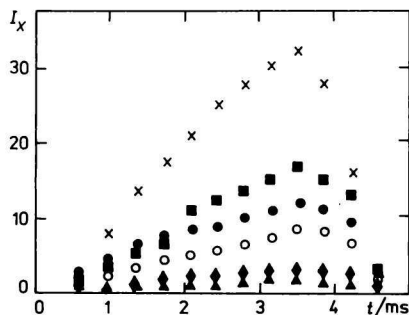


Abb. 2. Verlauf der Intensität/Zeit-Abhängigkeit für die Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde.

● Mg; ▲ Ca; ■ Fe; × Si; ◆ Al; ○ Co.

meistens in der Zeitspanne von 3,24 bis 3,96 ms erreicht. In der Nachleuchtungsperiode des Bogens tritt ein enormer Intensitätsabfall ein. Die Linienintensitäten nach der 4,68 ms sinken praktisch immer auf Null. Das aber bedeutet, daß das Intensitätsintegral der gesamten Brennzeit eigentlich nur durch die Strahlung, die ab der Zeitspanne von 1,44 bis 4,32 ms entsteht, bedingt ist.

Der Unterschied zwischen der Anregung mit 50 und 25 Zündungen pro Sekunde ist mit Ausnahme der Al-Linie fast unbedeutend. Für die Al-Linie war aber die Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde günstiger. Bei dieser Anregungsart konnten für die Al-Linie immer gut meßbare Schwärzungen erreicht werden. Das Phänomen, daß die niedrigere Zündungszahl für die Anregung von Al-Linien günstiger ist, wurde schon früher an klassischen, zeitlich nichtaufgelösten Spektren, beobachtet [10]. Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß bei der Ionenlinie von Ca der ausgeprägte Maximumverlauf der schwächste ist.

Für die Untersuchung der Proportionalität zwischen der Verdampfung der analytischen Elemente und des Co-Bezugselementes wurden die sog. integralen Bezugskurven [3] angewendet. Die maximalen integralen Intensitäten wurden aber auf Basis 100 genormt [11]. Diese Kurven bestätigen, im Rahmen der gegebenen Meßgenauigkeit, für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde (Abb. 3) den quasi geradlinigen Verlauf, wobei die Linienpaare Al/Co und Ca/Co die weitgehendst abweichenden Werte darstellen. Bei der Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde (Abb. 4), mit Ausnahme des Linienpaares Al/Co wurden für alle weiteren

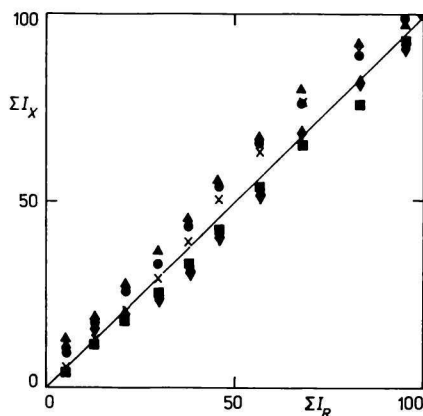


Abb. 3. Verlauf der integralen Bezugskurven für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde.

Subskript X bedeutet analytische Elemente.

● Mg; ▲ Ca; ■ Fe; × Si; ♦ Al.

Subskript R bedeutet Bezugselement (Co).

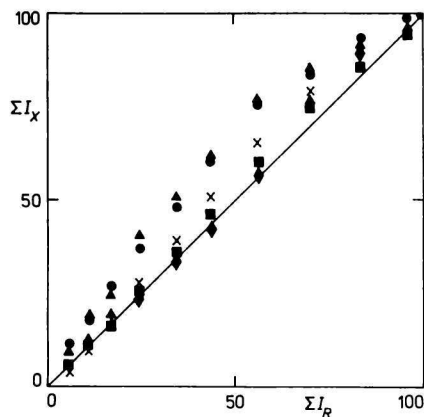


Abb. 4. Verlauf der integralen Bezugskurven für die Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde.

Subskript X bedeutet analytische Elemente.

● Mg; ▲ Ca; ■ Fe; × Si; ♦ Al.

Subskript R bedeutet Bezugselement (Co).

Linienpaare gekrümmte Verläufe erhalten. Das aber bedeutet, daß in der Zündungsphase bevorzugt die analytischen Elemente Ca, Mg und teilweise nach der 1,80 ms auch Si und in der Nachleuchtungsperiode nach der 4,32 ms das Co-Bezugselement verdampfen. In der Zeitspanne ab der 2,16 bis 3,96 ms kann auch bei der reduzierten Zündungszahl die Verdampfung aller Elemente als proportional betrachtet werden.

Diese Differenzen lassen sich sehr prägnant an den $\Delta Y = f(t)$ Abhängigkeiten (Abb. 5 und 6) beobachten. Die Linienpaare Fe/Co und Mg/Co sind hauptsächlich bei der Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde durch kleinste Veränderungen der ΔY -Werte gekennzeichnet. Das bedeutet gleichzeitig für die Zeitspanne von ca. 2 bis 5 ms, daß in dieser Zeitperiode die Bezugsintensität am günstigsten die Intensitätsfluktuationen der Fe- und Mg-Spektrallinien kompensiert. Für das Linienpaar Si/Co ist immer ein Maximumverlauf der Abhängigkeit $\Delta Y = f(t)$

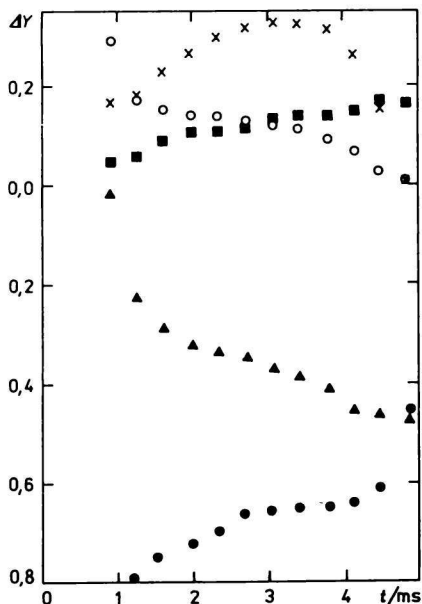


Abb. 5. Verlauf der ΔY -Werte für die untersuchten Linienpaare in Abhängigkeit von der 5 ms langen Brennperiode und für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde.

● Al/Co; ▲ Ca/Co; ■ Fe/Co; × Si/Co;
○ Mg/Co.

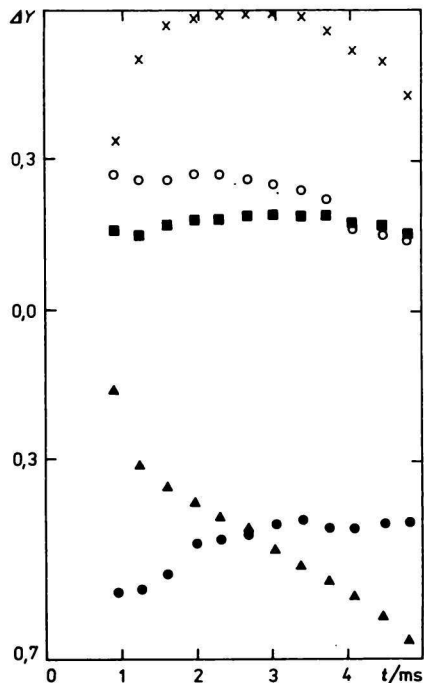


Abb. 6. Verlauf der ΔY -Werte für die untersuchten Linienpaare in Abhängigkeit von der 5 ms langen Brennperiode und für die Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde.

● Al/Co; ▲ Ca/Co; ■ Fe/Co; × Si/Co;
○ Mg/Co.

typisch. Zwischen der 2. und 4. ms ist dieser Verlauf, wiederum bevorzugt für die Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde so weitgehend flach, daß man im Rahmen der Meßgenauigkeit über eine quasi Konstanz der ΔY -Werte sprechen darf.

Dagegen stellen die Verläufe der diskutierten Abhängigkeitsart für die Linienpaare Ca/Co und Al/Co, unabhängig von der angewendeten Zündungszahl pro Sekunde, die weitgehend unterschiedlichsten Grenzbedingungen dar. Der Verlauf der ΔY -Werte des Linienpaars Ca/Co, wobei nur die Ca-Linie einen Ionencharakter besitzt, weist immer eine stark sinkende Tendenz auf. Für diese Erscheinung, trotzdem die Ca-Intensitäten die schwächsten sind, gibt es zwei Erklärungen. Die Zersetzung der Ca-Verbindungen der Sintermagnesiaprodukte (z. B. Di- und Trikalziumsilikat), sowie die darauf folgende Verdampfung, führt gerade dank der bevorzugten Zersetzung dieser Komponente [12] schon in den ersten zwei ms der Brennperiode zu einer stärkeren Erhöhung der Y -Werte als der Y_{Co} -Werte. Dadurch ergeben sich gerade in dieser Ca-Zeitspanne die höchsten ΔY -Werte, die später, wenn schon die Intensität der Co-Bezugslinie höher und quasi gleichmäßig ist, logischerweise gesenkt werden müssen. Zweitens wurde dieser Prozeß nachträglich noch durch einen weiteren koinzidierenden Einfluß unterstützt. Die Ca-Ionenlinie wird nämlich sicherlich günstiger in der ersten ms der Brennperiode angeregt, da in dieser kurzen Zeitspanne die Temperatur hoch ist [2].

Die ΔY -Werte des Al/Co-Linienpaars weisen einen quasi sättigungsartigen Charakter auf. Diese Erscheinung ist dadurch zu klären, daß sich die Al-Verbindungen der Sintermagnesiaprodukte (Aluminiumferrit, Aluminiumsilikat) zersetzen, verdampfen und sich deshalb nur anregen lassen, wenn die Temperatur der Elektrodenstirnfläche schon genug hoch ist. Deswegen wachsen bis zur 3 ms die Y_{Al} und dadurch auch die ΔY -Werte dieses Linienpaars, und nur nach dieser Brennperiode tritt die zweite Periode ein, wo die Verdampfung sowie die Anregung der Al- und Co-Atome schon quasi gleichmäßig ist.

Schlußfolgerung

Die Verläufe der Intensität/Zeit-Kurven haben bestätigt, daß vom Zündungspunkt bis zur 3,96 ms die Intensität aller Spektrallinien wächst. In der Zeitspanne bis zur 0,36 ms oder aber auch bis 0,72 ms war es meist nicht möglich, eine meßbare Schwärzung der Spektrallinien zu erreichen. Ähnlich in der Nachleuchtungsperiode des Abreißbogens waren wiederum die Linienschwärzungen außerordentlich schwach. Vom analytischen Standpunkt ist nur die Zeitspanne von der 1,80 bis 4,68 ms von Bedeutung. In dieser Zeitspanne erreicht man für die Linienpaare Fe/Co, Mg/Co und teilweise auch Al/Co, deren Elemente einen

ähnlichen spektrochemischen Charakter besitzen, eine im Rahmen der Meßgenauigkeit von der Zeit unabhängige Verdampfung und Anregung, was an der scheinbaren Konstanz der ΔY -Werte erkennbar ist.

Literatur

1. Matherny, M., *Proc. XVth Coll. Spectrosc. Internat.*, Vol. III, S. 253. Madrid 1969.
2. Krakovská, E. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 33, 240 (1979).
3. Plško, E., *Chem. Zvesti* 18, 830 (1964).
4. Török, T. und Zimmer, K., *Quantitative Evaluation of Spectrograms by Means of I-Transformation*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
5. Matherny, M., *Kem. Kozlem.* 48, 365 (1977).
6. Matherny, M., *Kem. Kozlem.* 48, 363 (1977).
7. Flórián, K., unveröffentlichte Angaben.
8. Krakovská, E. und Matherny, M., *Zborník vedeckých prác VŠT v Košiciach*. (Sammelschrift wissenschaftlicher Arbeiten der TH in Košice.) Vol. 1, 131 (1977).
9. Plško, E., *Chem. Zvesti* 17, 285 (1963).
10. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 25, 407 (1971).
11. Plško, E., *Pure Appl. Chem.* 48, 69 (1976).
12. Pliešovská, N., Privatmitteilung.

Übersetzt von M. Matherny