

# ÜBER EINE UNIVERSELLE TECHNIK DER SPEKTRALANALYSE VON PULVERN UND LÖSUNGEN MITTELS EINER DREITEILIGEN SIEBELEKTRODE

JULIAN CZAKOW

*Institut für Kernforschung der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Abteilung für  
Analytische Chemie, Warschau, Polen*

In der letzten Zeit wird in der Spektralanalyse die unmittelbare Einführung der Probe in die Anregungszone immer mehr angewandt. Hierfür seien die Arbeiten von Rusanow, Feldman, Nedler, Danielsson, Siemionow u. a. m. erwähnt [7, 8, 11, 14–17]. Diese Technik ermöglicht das Vermeiden des Effektes der fraktionierten Destillation, erhöht die Präzision sowie die Nachweisbarkeit, stabilisiert die Linienintensitäten während der ganzen Anregungszeit. Sie begünstigt also die Bedingungen für direkte Messungen mit Photovervielfacher.

## EIGENE TECHNIK MITTELS SIEBELEKTRODE

### *Prinzip der Methode*

Wir haben in unserem Verfahren eine Spezialelektrode nach dem Vorbild von Feldman u. a. [8] konstruiert. Diese Autoren haben eine einteilige Siebelektrode (sog. „sifter electrode“) aus Graphit für die Funkenbestimmung von Boriumspuren in Graphiten verwendet. Diese Methode haben wir stufenweise geändert [1, 2, 3, 4], um eine möglichst universelle Schütt-Technik für Spurenbestimmung in verschiedenen Pulverproben zu erhalten.

Zuletzt arbeiteten wir nach dem Schüttverfahren in der folgenden Weise. Die als Pulver vorbereitete Probe (gemischt mit dem Graphit) in der Menge von 150–300 mg bringen wir in einer dreiteiligen, kupfernen Siebelektrode unter. Sie dient als obere Elektrode. Als untere dient dagegen eine Stabelektrode aus Kupfer in normaler Ausführung. Die Elektroden sind vertikal im Bogenstativ eingeklemmt. Die periodischen Funkenimpulse verursachen das Schütten der Probe in die Anregungszone des Dauer- bzw. Abreißbogens. Die Funkenentladungen verhindern auch gleichzeitig das Anhäufen der Proberesten auf der unteren Elektrode. In der Anwesenheit des Graphits werden die Öffnungen der Elektrode durch die geschmolzenen Probeteilchen nicht verstopft.

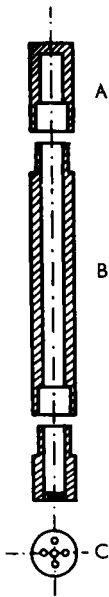


Abb. 1.

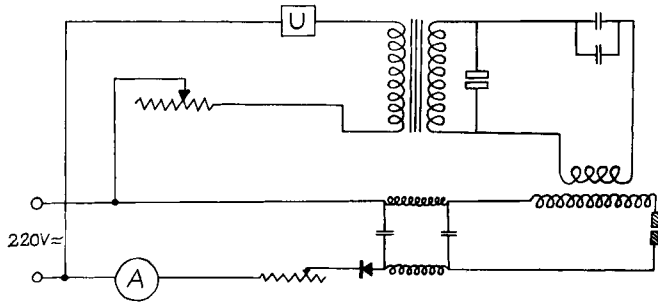


Abb. 2.

Abb. 1.—Die dreiteilige Siebelektrode.

Abb. 2.—Der modifizierter Swienticki-Generator für Gleichstrom-Abreißbogen.

### *Apparatur und Vorrichtungen*

#### *Dreiteilige, rohrartige Siebelektrode*

Die dreiteilige Siebelektrode (Abb. 1) aus elektrolytischem Kupfer besteht aus folgenden Teilen:

(a) dem siebartigen Endsegment 6 mm ä.  $\varnothing \times 15$  mm lang, der im Boden 5 symmetrisch verteilte Öffnungen je 0,8–1,1 mm  $\varnothing$  besitzt. Diesen Segment kann man etwa 20mal bei Bogenanregung und über hundertmal bei Funkenanregung verwenden;

(b) dem mittleren, kupfernen Segment 6 mm ä.  $\varnothing \times$  ca 30 mm lang;

(c) dem kupfernen Deckel, der von Probeverlusten schützt. Die ganze Elektrode muss sorgfältig bearbeitet sein. Die Schüttgeschwindigkeit beträgt für solche Elektrode durchschnittlich 2 mg/sec.

#### *Anregungsquelle*

Die Schütt-Technik mit der Siebelektrode erfordert eine entsprechende Art der elektrischen Entladungen. Es ist zweckmäßig in diesem Falle einen Dauer, bzw. Abreißbogen, der mit einem mechanisch oder elektrisch gesteuerten Funken aktivisiert ist, verwenden. Mit Erfolg kann man auch die Proben nur im gesteuerten Funken anregen.

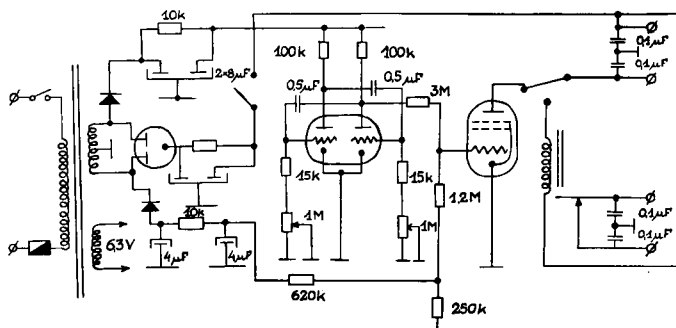


Abb. 3.—Das Schema der elektronischen Steuerung des Unterbrechers.

(a) Als eine gute Anregungsquelle hat sich die Schaltung nach Walsh bewährt [18]. Es wurde dabei beobachtet, daß die Linienintensität sich vergrößert hat, wenn die Siebelektrode als Kathode angeschlossen war.

(b) Gute Ergebnisse bei Spurenanalyse gibt auch ein modifizierter Generator nach Swienticki für Gleichstrom-Abreißbogen. Dieser Generator besitzt einen Transformator von 400 W Leistung. In dem Speisungskreise des Transformators ist ein Unterbrecher<sup>1</sup> und im Niederspannungskreise ein Selen- oder Halbleitergleichrichter eingeschaltet (Abb. 2 u. 3). Den Hochfrequenzfunken hat man durch einen zusätzlichen Hochspannungskondensator von  $0,005 \mu\text{F}$  verstärkt. Eine solche Schaltung bewährt hohe Nachweisbarkeit sowie gute Präzision der Resultate.

(c) Nützlich ist auch die Verwendung des Feussner-Funkenerzeugers mit mechanischem Unterbrecher, wenn größere Konzentrationen zu bestimmen sind. Eine Siebelektrode kann man dann mehrmals dauernd ohne Beschädigung gebrauchen. Erfahrungen im Institut für Glas und Keramik in Warschau haben gute Genauigkeit und Präzision des Verfahrens bestätigt [12].

(d) Man kann auch den Feussner-Funkenerzeuger (mechanisch gesteuert) mit Gleichstromquelle 220 V, 6 A durch einen Teslatriansformator gekuppelt, verwenden [10]. Dabei muß man jedoch zwecks besseren Schüttens des Pulvers ca 5% Ammonitrat zu geben.

### Kühlung der Elektroden

Die Elektrodentemperatur soll nach Möglichkeit niedrig sein und  $150^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigen, um gleichmässiges Schütten bei Bogenanregung zu erzielen. Zu diesem Zweck muss man gute Luftkühlung anwenden. Am besten ist die Elektroden unter einem Exhaustor (ein Schrank aus Plexiglas mit Ventilator [5]) oder im Fäßchen mit Gasumtausch einzubringen [1].

<sup>1</sup> Konstruiert von R. Henrych.

*Vorbereitung der Proben*

Die Proben sollen gut gemahlen, abgesiebt und in einer Temperatur von 100–150°C getrocknet sein. Dann mischt man die Proben mit Graphitpulver im Verhältnis 1:1 oder mehr und eventuellem Innenstandard zusammen. Der Graphit hat verschiedene Vorteile: wirkt als spektroskopischer Puffer, hat ein hohes Anregungspotential, gute Eigenschaften als Wärme- und Elektrizitätsleiter. Im Falle der Lösungsanalyse sättigt man den Graphitpulver mit der Probelösung, trocknet und schüttet dann durch die Sieb-  
elektrode wie üblich [6, 9, 13].

*Nachweisbarkeitsgrenze und Präzision*

Die unterstehende Tabelle I gibt einen Vergleich über die Nachweisbarkeit bei den Anregungen der Proben beim Schütten mit Luftinjektion [14], mit der Sieb-  
elektrode und aus den Kratern [14].

Die erzielte Reproduzierbarkeit der Resultate ist etwa 2–3 mal größer als bei der Anregung der Proben aus den Kratern z. B. für Bestimmung des Vanadiums (ohne inneren Standards)  $\pm 3\%$ , für Bestimmung des Uraniums in ausgelaugten Erzen  $\pm 2,8\%$ .

TABELLE 1. *Vergleichstabelle der Nachweisbarkeit der Proben bei verschiedenen Anregungen.*

Element	Analyt. Linie (Å)	Schütten		Anreg. aus Kratern (%)	Bemerkungen
		m. Siebelekt. (%)	m. Luftinjekt. (%)		
V	3185.4	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	
Tl	3775.7	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	
Y	3950.4 3710.3	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	in Atm. Ar + O <sub>2</sub>
La	3949.1 3337.5	$5 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	in Atm. Ar + O <sub>2</sub>
U	4090.1	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	in Atm. Ar + O <sub>2</sub>
In	4101.77 3256.1	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	in Lösung
Ga	4032.98	$5 \cdot 10^{-5}$	—	—	in Lösung
B	2497.7	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	—	
Be	3130.0 2348.6	$10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	

*Vor- und Nachteile der Methode*

Die beschriebene Technik bietet folgende Vorteile: (1) Stabilisation des Bogenbrennens; (2) Gleichmäßigkeit der Linienintensitäten während der

ganzen Anregungszeit; (3) Unabhängigkeit der Linienintensitätenverhältnisses von der Probemenge; (4) Um eine Ordnungsgröße höhere Nachweisbarkeit; (5) 2–3mal höhere Präzision; (6) Günstige Bedingungen für Anwendung der Extrapolationsmethode (homologische Linien nicht erforderlich); (7) Möglichkeit für direkte Messungen der Spektrumlinien; (8) 4–5malige Verkürzung der Ausführungszeit der Analyse; (9) Die Möglichkeit der Anwendung der absoluten Intensitäten-Methode (ohne inneren Standard); (10) Ersparnis an Elektrodenmaterial; (11) Die Aussichten der Automatisierung der Methode; (12) Niedrige Kosten der notwendigen Vorrichtungen; (13) Gleichmäßige Linienintensität in der ganzen Anregungszone; (14) Verminderung des Einflusses von dritten Komponenten im Vergleich mit anderen Schüttmethoden; (15) Möglichkeit der Lösungsanalyse; (16) Beseitigung der nachteiligen Sedimentationserscheinung der Probe (die in anderen Schütt-Techniken vorkommt).

Nachteile der Methode sind wie folgt: (1) Die Begrenzung der Analyse im sichtbaren Gebiet des Spektrums infolge des Glimmlichtes der Graphitpartikeln im Bogen; (2) Größerer Einfluß der dritten Partnern als bei der Anregung aus den Kratern; (3) Bereicherung des Spektrums mit Funkenlinien infolge einer speziellen Art der Anregung; (4) Das Vorkommen in Spektrum der CN-Banden (Notwendigkeit der Verwendung der Graphitmischung).

#### *Anwendungsmöglichkeiten*

Die beschriebene Technik ermöglicht die Analyse von Pulver- und Lösungsproben. Man kann sowohl eine Bogenanregung für Spurenanalyse als auch Funkenanregung für größere Konzentrationen anwenden. Die Methode hatte bereits die Anwendung bei der Analyse von Reaktorstoffen, keramischen Stoffen u. a. m. gefunden, was bereits in verschiedenen Zeitschriften veröffentlicht wurde [1–6, 9, 12, 13]. Diese Technik ist vorzüglich für die Bestimmungen nach Extrapolationsmethoden, was für die Spurenanalyse von großer Wichtigkeit ist. Es bestehen auch die Aussichten auf Anwendung der Methode bei direkten Linienintensitätsmessungen mit Photovervielfachern.

#### SCHLUSSBEMERKUNGEN

Es wurde ein schnelles, einfaches und ökonomisches Schüttverfahren mittels einer dreiteiligen Siebelektrode ausgearbeitet. Die beschriebene Methodik ist universell sowohl für Pulver- als auch für Lösungsproben.

Die weiteren Anwendungsmöglichkeiten sind bereits geprüft worden.

Der Verfasser ist Herrn Prof. Dr. J. Minczewski für die Förderung der vorliegenden Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

## LITERATUR

1. CZAKOW, J., *Rev. universelle mines* **15**, 341 (1959).
2. — *Chimia* Im Druck (comm. VIII CSI, Luzern, 1959).
3. CZAKOW, J., RADWAN, Z. and STRZYŻEWSKA, B., Progress in nuclear energy, Ser. IX. Anal. Chem., Band I. Pergamon Press, London, 1959.
4. CZAKOW, J. und STECIAK, T., *Chem. Anal.* **3**, 3 (1958).
5. CZAKOW, J., STECIAK, T. und SZCZEBINSKA, O., *Chem. Anal.* **3**, 745 (1958).
6. CZAKOW, J. und WALEWSKA, Z., *Chem. Anal.* Im Druck.
7. DANIELSSON, A., LUNDGREN, F. und SUNDKVIST, G., *Spectrochim. Acta* **15**, 122, (1959).
8. FELDMAN, C. und ELLENBURG, J., *Anal. Chem.* **27**, 1714 (1955).
9. MALESZEWSKA, H., STECIAK, T. und MINCZEWSKI, J., Ber. Instituts für Kernforschung, Warschau, 1960.
10. MORITZ, H., Spektrochemische Betriebsanalyse, Stuttgart, 1956.
11. NEDLER, W., *Zawods. Labor.* **21**, 1056 (1955).
12. PAWLOWSKA, H., Bericht des Instituts für Glas u. Keramik. Warschau, 1960.
13. RADWAN, Z., STRZYŻEWSKA, B. und MINCZEWSKI, J. *Appl. Spectroscopy*. Im Druck.
14. RUSANOW, A. K. und TARASOWA, T. I., *Zhur. Anal. Khim.* **10**, 267 (1955).
15. RUSANOW, A. K., CHITROW, W. G., *Zawods. Labor.* **2**, 175 (1957).
16. — *Spectrochim. Acta.* **10**, 404 (1958).
17. SIEMIONOW, H. H., *Zhur. Anal. Khim.* **13**, 56 (1958).
18. TWYMAN, F., Metal Spectroscopy. London, 1951.