

ANGEWANDTE CHEMIE

50. Jahrgang, Nr. 49, Seiten 903—918, 4. Dezember 1937

Eine neue Methode der quantitativen Emissionsspektralanalyse (Auszug)*¹⁾

Von A. RIVAS, Colegio de San José, Valladolid (Spanien)

Aus dem astrophysikalischen Laboratorium der Vatikanischen Sternwarte

Eingeg. 16. Oktober 1937

Bei der quantitativen Emissionsspektralanalyse werden feste Körper i. allg. als solche, d. h. in festem Zustand, untersucht; davon ist aber abzuraten, denn die notwendige große Anzahl fester Standardproben ist sehr schwer zu beschaffen. Auch die Form der Elektroden ist nicht gleichgültig; in vielen Fällen sind diese festen Körper aber wegen ihrer Härte und Spröde so schwierig zu bearbeiten, daß ihnen eine bestimmte Form praktisch nicht gegeben werden kann. Dazu kommt noch, daß feste Körper i. allg. nicht homogen sind, so daß die ungleichmäßige Verteilung in der Probe des zu untersuchenden Elements große Fehler in der Durchschnittsanalyse verursachen kann. Aus diesen Gründen sind die für Lösungen ausgearbeiteten Methoden, z. B. der Tauchfunke von *Lundegårdh*, vorzuziehen: nur braucht man dabei eine ziemlich große Flüssigkeitsmenge (10 cm^3 Lösung als Minimum²⁾), und die Zuführung von Lösungen in die Funkenstrecke erfordert teure und komplizierte Vorrichtungen.

Wenn aber der feste Körper zuerst aufgelöst und nachher nicht als Flüssigkeit, sondern als fester Körper in der Funkenstrecke angeregt wird, dann fallen alle diese Nachteile weg. Mit einer Mikropipette bringen wir eine kleine Menge der Lösung, etwa $0,01 \text{ cm}^3$, auf die als Hilfselektrode benutzte Kohle; wenn die Flüssigkeit völlig aufgesaugt und verdunstet ist, so daß der ursprünglich aufgelöste Stoff in feiner Verteilung in festem Zustand in den Poren der Kohle eingebaut ist, wird der Strom eingeschaltet. Da die Substanz zuerst aufgelöst wird, hat man die Vorteile der Lösungen ohne deren Nachteile, weil der Funke nicht zwischen feuchten, sondern zwischen trockenen Kohleelektroden übergeht. Die Kohlen haben selbstverständlich immer dieselbe Form, und ihre Oberfläche ist vollkommen glatt, was auch die Vorteile der festen Körper ohne deren Nachteile mit sich bringt.

Genauigkeit.

Von den Lösungen 0,32% Ni in Fe und 1,15% Ni in Fe wurden je 6 Spektralaufnahmen unter denselben Bedingungen gemacht. Die Photometrierung der Ni-Linie $3414,77\text{\AA}$ ergab die entsprechenden Mittelwerte 41,67 und 8,73 Skalenteile (s. Tab. 2). Die Punkte P_1 (0,32; 41,67) und P_2 (1,15; 8,73) bestimmen eine Gerade. Je

*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beitrag zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 29“ und hat einen Umfang von 12 Seiten, einschl. zahlreicher Tabellen. Bei Vorausbestellung bis zum 31. Dezember 1937 Sonderpreis von RM. 1,80 statt RM. 2,40. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.

¹⁾ Die Grundlage der Methode wurde ausgearbeitet im Physikalisch-Chemischen Institut der T. H. München, vgl. Scheibe u. Rivas, diese Ztschr. **49**, 443 [1936].

²⁾ Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, II. Teil. Jena 1934, S. 74.

größer die Steilheit dieser Geraden ist, und je größer die Reproduzierbarkeit, d. h. je kleiner die Abweichungen der einzelnen Werte 42—42—43—41... von dem Mittelwert 41,67 sind, desto genauer wird die quantitative Spektralanalyse sein.

Die Steilheit hängt besonders von der Härte der photographischen Platte, von der Entwicklersubstanz, Entwicklerkonzentration, Entwicklungszeit und von der Wellenlänge ab. Harte Platten haben eine größere Steilheit: Hydrochinon z. B. arbeitet härter als Metol. Die Steilheit nimmt mit der Entwicklerkonzentration zu und mit der Entwicklungszeit ab. Im allg. wird auch die Steilheit mit der Wellenlänge größer.

Tabelle 1.

Aufnahme	Legierung Ni—Fe %	Ausschlag für		Verhältnis $\frac{a_{Ni}}{b_{Fe}}$	$\frac{a_{Ni}}{b_{Fe}}$ -Abweichung vom Mittelw. 45 %	$\frac{a_{Ni}}{b_{Fe}}$ -Abweichung vom Mittelw. 4,46 %
		Fe-Linie b _{Fe}	Ni-Linie a _{Ni}			
1	0,32	16,0	75,0	4,69	40,0	4,9
2	0,32	10,9	49,0	4,50	8,2	0,9
3	0,32	8,9	42,0	4,72	7,1	5,5
4	0,32	7,8	33,5	4,19	34,3	6,4
5	0,32	8,0	35,5	4,44	26,6	0,4
6	0,32	8,5	36,0	4,24	25,0	5,2
Mittelwert			45,0	4,46	24,0	3,9

Tabelle 2.

Aufnahme	Leg. Ni—Fe %	Ausschlag für		$\frac{a_{Ni}}{b_{Fe}}$ photometriert bei konst. Fe-Ausschlag aus Tab. 1	Abweichung	
		Fe-Linie b _{Fe}	Ni-Linie a _{Ni}		konst. Fe-Ausschlag	bei konst. Spannung v. Mittelw. 4,46 %
1	0,32	10	42	4,2	4,60	4,9
2	0,32	10	42	4,2	4,50	0,9
3	0,32	10	43	4,3	4,72	5,5
4	0,32	10	41	4,1	4,19	6,4
5	0,32	10	42	4,2	4,44	0,4
6	0,32	10	40	4,0	4,24	5,5
Mittelwert			41,67	4,167	4,46	3,9
1	1,15					
Mittelwert	1,15		8,73			

Reproduzierbarkeit.

Für die Lösung 1 mit 0,32% Ni in Fe war der Mittelwert der Ausschläge 41,67, für die Lösung 2 mit 1,15% Ni in Fe war der Mittelwert der Ausschläge 8,73, d. h. die verschiedenen Konzentrationen haben verschiedene Schwärzungssintensität der Ni-Linie $3414,77\text{\AA}$ verursacht, die Intensität i der Spektrallinien ist also der Konzentration K des betreffenden Elements proportional.

Die Galvanometerausschläge 42—42—43—41—42—40 der sechs unter denselben Bedingungen von Lösung 1 nacheinander gemachten Spektralaufnahmen sind etwas verschieden, obgleich die Konzentration K dieselbe war, nämlich 0,32%. Das bedeutet, daß die Intensität i der Spektrallinien auch Funktion anderer Faktoren F ist, durch

die die Ungenauigkeit der Spektralanalyse verursacht wird. Man kann zusammenfassend schreiben:

$$i = f(K, F)$$

Hält man aber während einer quantitativen Analyse F konstant, so sind die Intensitätsänderungen allein von Konzentrationsänderungen abhängig.

Welche sind nun diese Faktoren F und wie hält man sie konstant?

Verhältnis der Photometerausschläge.

Aus den Photometerausschlägen 75 und 49 der Ni-Linie 3414,77 Å für die erste und zweite Spektralaufnahme (siehe Tab. 1) sieht man, daß die Intensität der Ni-Linie verschieden ist. Es ist aber zu erwarten, daß diejenigen Faktoren F , die im zweiten Fall (Photometerausschlag 49) die Intensität der Ni-Linien um einen Betrag größer gemacht haben, nicht selektiv wirken, sondern daß ihr Einfluß sich auch auf die Fe-Linien entsprechend ausdehnt, so daß das Verhältnis der Intensitäten Ni zu Fe oder der Photometerausschläge $\frac{a_{Ni}}{b_{Fe}}$ besser reproduzierbar ist als die absoluten Intensitäten oder Photometerausschläge a_{Ni} . Tatsächlich ist es so, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist. Diese Tabelle zeigt uns auch, daß eine auf der absoluten Intensität der Linien begründete quantitative Spektralanalyse, wie sie z. B. von De Gramont vorgeschlagen wurde, keine guten Ergebnisse liefern kann.

Die großen Intensitätsschwankungen, die man hier (Tab. 1) beobachtet, verursachen beim Photometrieren einen anderen Fehler, wenn die Kurve mit den Photometerausschlägen als Ordinate und mit der Ursache dieser Photometerausschläge (Spannung beim Elektrometer³), elektrischer Strom beim Galvanometer) als Abscisse keine Gerade ist. Um diesen Fehler zu vermeiden, photometrieren wir nicht bei konstanter Spannung der Photometeralampe, wie man es gewöhnlich macht, sondern bei konstantem Photometerausschlag der Grundmetalllinie, in unserem Fall (0,32% Ni in Fe) der Eisenlinie. Damit wird also eine genauere Reproduzierbarkeit erreicht (siehe Tab. 2); außerdem braucht man nicht mehr die Verhältnisse $\frac{a_{Ni}}{b_{Fe}} 42 \quad 42 \quad 43}{10' \quad 10' \quad 10}$ usw. zu bilden, weil die Zahlen 42—42—43 usw. der Ni-Linie dieses Verhältnis implizite enthalten.

Die Stromstärke, die Belichtungszeit, die Abfunkzeit, die auf die Kohlen gebrachte Flüssigkeitsmenge, die ungleichmäßige Empfindlichkeitsverteilung über die Photoplatte sind diejenigen Faktoren F , die unabhängig von der Konzentration K die Intensität der Spektrallinien mehr oder weniger beeinflussen; alle diese Faktoren müssen möglichst konstant gehalten werden, wenn man gute Reproduzierbarkeit erreichen will. Am genauesten wird also die Methode sein, in der alle Faktoren F am sichersten konstant gehalten werden können. Das glauben wir von unserer Methode behaupten zu können, wie ein Vergleich unserer Ergebnisse mit der chemischen Analyse bestätigt. Wir hatten zur Verfügung zwei Eisen-Nickel-Legierungen der Firma N. V. Molybdenum Company, Metallwerk, Reutte (Österreich) mit folgender von derselben Firma angegebenen chemischen Analyse:

Legierung 1: 0,32% Ni in Fe
Legierung 2: 1,15% Ni in Fe

Die von uns als Mittelwert von nur zwei Spektralaufnahmen gefundenen Werte sind: Legierung 1: 0,314%

³⁾ Wir haben das große lichtelektrische Registrierphotometer der Firma C. Zeiss benutzt; die zwischen seinen Enden eingestellte Spannungsdifferenz wird mit einem Einfadenelektrometer nach Wulff gemessen.

Ni in Fe, Legierung 2: 1,13% Ni in Fe. Die Abweichung ist also kleiner als 2%.

Quantitative Analyse mittels des Bogens.

Die quantitative Analyse mittels des Funkens ist also sehr genau; nur reicht die absolute Nachweisempfindlichkeit nicht aus, wenn es sich um sehr kleine Spuren handelt; in einem solchen Fall ist man unbedingt auf den Bogen angewiesen, dessen Nachweisempfindlichkeit die des Funkens bei weitem übertrifft.

Allerdings hat man von dem Bogen geschrieben, daß er „halbquantitativ arbeitet“. Wenn man aber nach unserer Methode arbeitet, liefert sogar der Bogen befriedigende Ergebnisse.

Das Verfahren ist dasselbe wie beim Funken, nur brennt der Bogen i. allg. sehr unruhig und das von ihm emittierte Licht beleuchtet den Spalt des Spektrographen deshalb sehr unregelmäßig, d. h. manchmal länger, manchmal kürzer, wodurch große Schwankungen in der Linienintensität verursacht werden. Um diese Unregelmäßigkeiten zu beseitigen, helfen wir uns folgendermaßen: 1. wird der Bogen beständig während der Aufnahme beobachtet, und wenn er infolge seines Wanderns in einer Richtung den Spalt nicht mehr belichtet, wird sofort mittels einer dafür bestimmten Schraube der Bogen in entgegengesetzter Richtung so lange bewegt, bis sein Licht noch einmal den Spalt völlig belichtet. 2. Die dadurch noch nicht beseitigten Schwankungen kann man durch lange Belichtungszeiten teilweise ausgleichen. Lange Belichtungszeiten sind aber nicht möglich, weil die Linienschwärzung wegen der großen Bogenempfindlichkeit zu stark wird. Man hilft sich, indem man mit einer bestimmten Flüssigkeitsmenge mehrere, z. B. 4 Aufnahmen nacheinander macht und dann die Summierung von den 4 Photometerausschlägen bildet. Eine solche Aufnahme nennen wir eine „Integralaufnahme“, und sie ist nichts anderes als die Summierung von mehreren, in diesem Fall 4, nacheinander gemachten Aufnahmen mit einer bestimmten Flüssigkeitsmenge auf denselben Kohlen.

Wir haben das spektralreine Eisen des National Physical Laboratory von London⁴⁾ quantitativ auf Ni und Al untersucht⁵⁾; auf Ni, um unsere Ergebnisse mit der chemischen Analyse des National Physical Laboratory zu vergleichen, auf Al, um zu beweisen, daß unsere Methode auch in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit die bisher bekannten Verfahren übertrifft, denn die quantitative Bestimmung von Al fehlt im Begleitheft des National-Physical-Laboratory-Eisens. Es wurden drei Analysen gemacht, und bei jeder Analyse wurde der Mittelwert von drei Integralaufnahmen genommen.

Bestimmung des Ni

National-Physical-Laboratory-Eisen	1. Analyse 0,025% Ni in Fe 2. Analyse 0,023% Ni in Fe 3. Analyse 0,026% Ni in Fe Mittelwert 0,0247% Ni in Fe
------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

National-Physical-Laboratory-Eisen	0,0247% Ni in Fe spektralanalytisch von uns gefundener Wert 0,022% Ni in Fe chemisch durch das National Physical Laboratory gefundener Wert.
------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Also innerhalb der Fehlergrenzen stimmen beide Werte überein.

Bestimmung des Al

National-Physical-Laboratory-Eisen	1. Analyse 0,0166% Al in Fe 2. Analyse 0,0150% Al in Fe Mittelwert 0,0158% Al in Fe
------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------

⁴⁾ Exceptionally pure Iron Rods. Catalogue No. F 664, I. ab. No. 8766. Im Begleitheft heißt es: „These rods were produced in the National Physical Laboratory for use in researches within the Laboratory and in other Government Research Departments for investigations of a critical character, where only iron of the nearest approach to the perfect purity was adequate.“

⁵⁾ Das für die Herstellung der Eichlösungen notwendige spektralreine Eisen verdanke ich dem Direktor des astrophysikalischen Laboratoriums der Specola Vaticana Dr. A. Gatterer.

Außerdem haben wir das Carbonyleisen der I. G. und das Hilger-Eisen⁶⁾ untersucht; die Ergebnisse sind folgende:

Bestimmung des Ni.

Carbonyl-eisen	1. Analyse 0,044% Ni in Fe	Hilger-Eisen	1. Analyse 0,0513% Ni in Fe
	2. Analyse 0,050% Ni in Fe		2. Analyse 0,048% Ni in Fe
	3. Analyse 0,043% Ni in Fe		3. Analyse 0,056% Ni in Fe

Mittelwert 0,04%

Bestimmung des Al

Carbonyleisen 0,0021% Al in Fe Hilger-Eisen 0,012% Al in Fe

⁶⁾ Hilger Spectroscopically Standardised Substances von Adam Hilger (London), Catalogue No. F 138, Lab. No. 7192.

National-Physical-laboratory-Eisen	Bestimmung des Cu⁷⁾		
	1. Analyse 0,0014% Cu in Fe	2. Analyse 0,0019% Cu in Ge	4. Analyse 0,0005% Cu in Fe
	3. Analyse 0,0018% Cu in Fe		2. Analyse 0,0008% Cu in Fe
		Mittelwert 0,0017	3. Analyse 0,0007% Cu in Fe

Carbonyl-Eisen	Bestimmung des Mo		
	National-Physical-Laboratory-Eisen 0,0006% Mo in Fe	Hilger-Eisen 0,0012% Mo in Fe	
			Mittelwert 0,00067

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Scheibe, von dem ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München die Anregung zu dieser Arbeit bekommen habe, meinen wärmsten Dank dafür aussprechen. [A. 114.]

⁷⁾ Den Cu-Gehalt des Hilger-Eisens haben wir weggelassen, weil er so groß ist, daß seine Bestimmung schon durch den Funken gemacht werden kann.

Über eine neuere Anordnung zur Untersuchung von Fluoreszenzmaterialien für Elektronenstrahlröhren

Von MANFRED VON ARDENNE, Berlin-Lichterfelde

Eingeg. 12. Oktober 1937

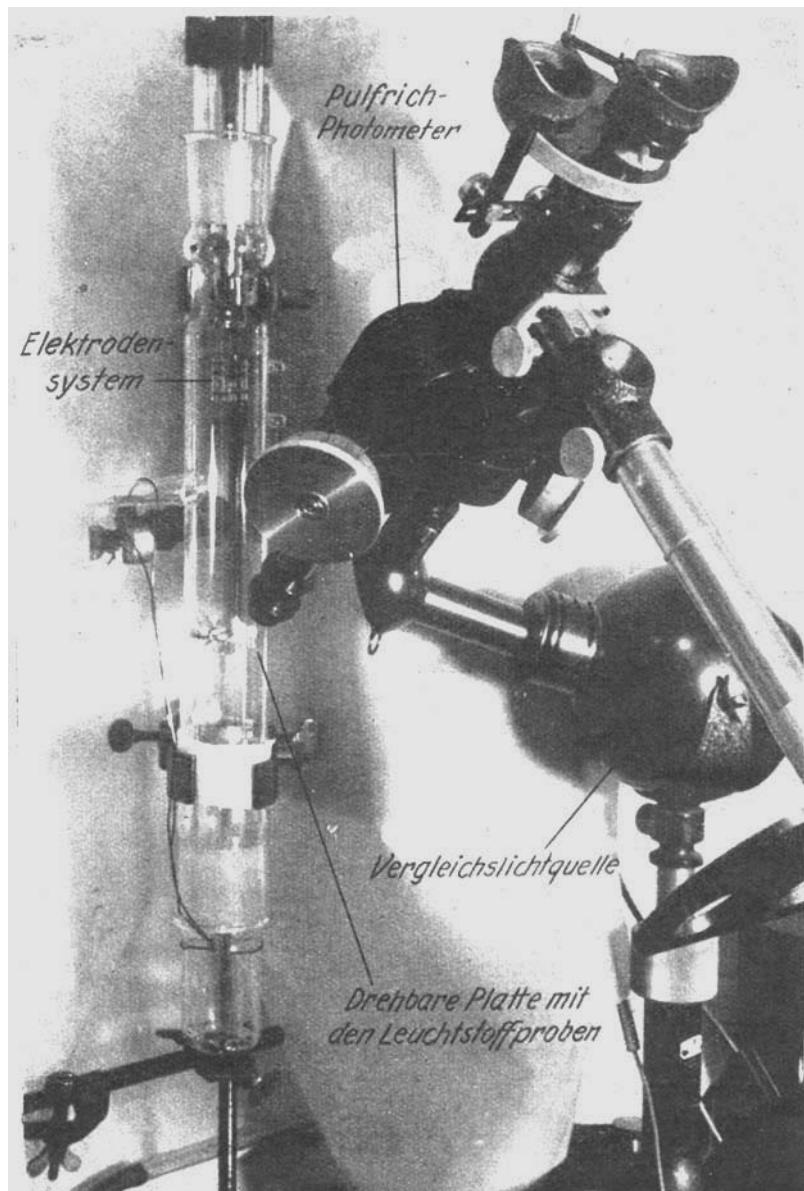
Vor mehreren Jahren berichtete¹⁾ der Verfasser in dieser Zeitschrift über die Gesichtspunkte, nach denen Fluoreszenzmaterialien für Fernsehempfängerrohren zu beurteilen sind, sowie über eine Apparatur zur Untersuchung der Leuchtstoffe. In der Zwischenzeit wurde diese Apparatur sehr stark verbessert und für die Durchführung genauer quantitativer Untersuchungen eingerichtet, so daß eine kurze Beschreibung der modernen Anordnung gerechtfertigt erscheint.

Das Entladungsrohr und die Photometereinrichtung zeigt die Abbildung. Mit Hilfe des oberen Schließes wird das Strahlerzeugungssystem in den Vakuumraum eingebraucht. Dieses System besteht zunächst aus einer indirekt geheizten flachen Oxydkathode, deren Nickelkörper vor jeder Meßreihe nach einem der bekannten Verfahren mit einer emissionsfähigen Schicht zu überziehen ist. Durch eine Schraubenanordnung ist der Nickelkörper auswechselbar gehalten. Vor der flachen Stirnfläche der Kathode ist in einem Abstand von etwa 0,4 mm die Kappe des Wehnelt-Zylinders mit einer Bohrung von etwa 0,8 mm angeordnet; dann folgt in einem Abstand von 3 mm die Anodenkappe, die genau gegenüber der Wehnelt-Zylinderbohrung ein Loch von ebenfalls 0,8 mm aufweist. Im Interesse guter Spannungssicherheit sind alle Kanten von Anode und Wehnelt-Zylinder abgerundet. An die Anode wird über einen Sicherheitswiderstand von etwa $5 \cdot 10^{-5} \Omega$ und über ein Strommeßinstrument eine Anodenspannung der Größe 4000 V angelegt. Der Strommesser (Meßbereich 100 μA) dient dazu, die Konstanz der Elektronenerregung während der Durchführung einer Meßreihe zu kontrollieren. Gute Konstanz ist gewährleistet, wenn die Kathode etwa eine Stunde vor Beginn der Meßreihe angeheizt und formiert wird.

Das Strahlerzeugungssystem liefert ein Elektronenbündel, dessen Divergenzwinkel je nach der Größe der negativen Vorspannung der Wehnelt-Zylinder-Elektrode (maximaler Wert etwa minus 100 V) zwischen etwa 2° und 6° zugleich mit dem Gesamtstrahlstrom gesteuert werden kann. Der besondere Vorteil dieser einfachen, der Fernsehrentechnik entnommenen Elektrodenanordnung ist die außerordentliche Gleichmäßigkeit der Elektronendichte in den mittleren Zonen des Elektronenbündels. Erst diese Gleichmäßigkeit sichert eine

hohe Meßgenauigkeit in Verbindung mit dem weiter unten erwähnten Photometer.

Gegenüber dem Strahlerzeugungssystem befindet sich in einem Abstand von etwa 20 cm kreisförmig nahe dem Rande einer Trägerscheibe eine größere Anzahl Nämpfchen (in dem Beispiel 9), in die unter Aufrechterhaltung größter Reinlichkeit die zu untersuchenden Leuchtstoffe eingefüllt werden. Das Strahlerzeugungssystem ist im Entladungsrohr so geneigt



¹⁾ M. v. Ardenne, Über eine Apparatur zur Untersuchung von Fluoreszenzmaterialien, insbesondere für Fernsehempfänger, diese Zts. hr. 17, 483 [1934].