

67. Natrium-Spurenbestimmung durch Lösungsspektralanalyse

von F. Rohner.

(3. III. 44.)

Die direkte Anregung fester Substanzen zur Spektralanalyse bietet gegenüber der Lösungsspektralanalyse die Vorteile kleinen Arbeitsaufwandes und grosser Empfindlichkeit. Sie steht und fällt aber mit zwei Voraussetzungen. Einmal ist eine sehr weitgehende Homogenität der festen Analysensubstanz nötig, damit die nur Bruchteile von Milligrammen betragende Menge, die bei der Spektralanalyse verdampft, angeregt und damit analysiert wird, wirklich der Durchschnittszusammensetzung der Gesamtprobe entspricht. Zweitens müssen chemisch oder sonstwie analysierte Eichproben vorliegen, da eine Absolutauswertung von Spektralaufnahmen niemals möglich ist.

Bei der Lösungsspektralanalyse ist demgegenüber ideale Homogenität der Analysensubstanz gesichert; da meist bezüglich des zu bestimmenden Elements sehr verdünnte Lösungen zur Analyse kommen, liegt molekulare Dispersion vor. Ferner besteht die Möglichkeit, Eichlösungen aus höchstreinen Substanzen zu synthetisieren, so dass auch die Abhängigkeit von andern Analysenmethoden beim Arbeiten mit Lösungen dahinfällt.

Bei der kürzlich beschriebenen Natrium-Spurenbestimmung¹⁾ in Reinstaluminium lag die Aufgabestellung so, dass eine einfache, rasche und höchst empfindliche Bestimmungsmethode für Serienanalysen ausgearbeitet werden sollte. Diese Erfordernisse legten die Anwendung der direkten Spektralanalyse metallischer Proben nahe. Zur Bestimmung der Natrium-Gehalte der dazu nötigen Eichproben wurde eine lösungsspektralanalytische Methode entwickelt, nachdem verschiedene für diesen Zweck ausprobierte chemische Methoden versagt resp. unzuverlässige Werte ergeben hatten. Diese lösungsspektralanalytische Natrium-Bestimmung könnte dank ihrer Voraussetzungslosigkeit hinsichtlich Eichproben und Beschaffenheit der Analysensubstanz auch in vielen andern Fällen Anwendung finden und soll deshalb hier mitgeteilt werden.

I. Allgemeine Arbeitsvorschrift.

Analysensubstanzen beliebiger Art werden auf geeignete, ihrer Beschaffenheit angepasste Weise in Lösung gebracht. Selbstverständlich dürfen dabei nur weitgehend natriumfreie Reagenzien Verwendung finden. Am günstigsten sind für die Aufnahme schwach salzsäure Lösungen. Vor der Aufnahme wird ihnen eine bestimmte Menge Bariumchlorid zugegeben, um nachher die Spektrogramme über eine geeignete Barium-

¹⁾ F. Rohner, Helv. 27, 268 (1944).

Bezugslinie auswerten zu können. Die günstigste Verdünnung der Analysenlösungen sowie die Menge des zuzusetzenden Bariumchlorids ist durch Vorversuche zu ermitteln. Wenn die höchstmögliche Empfindlichkeit erzielt werden soll, ist natürlich eine möglichst konzentrierte Lösung der Analysensubstanz anzustreben; hinsichtlich der benötigten Lösungsmenge bestehen praktisch keine Beschränkungen, da schon ein kleiner Bruchteil von 1 cm³ zur Aufnahme genügt. Die Menge des zuzugebenden Bariumchlorids ist nach dem Grundsatz auszurichten, dass die Schwärzung der Barium-Bezugslinie von ähnlicher Grösse sein soll wie die Schwärzung der Natrium-Analysenlinie. Für Analysensubstanzen, die Barium enthalten, ist natürlich Barium als Bezugselement nicht brauchbar. Es wird aber in jedem Fall gelingen, ein anderes geeignetes Element zu finden.

Die Aufnahme der nach den Anweisungen des vorigen Abschnitts bereiteten Analysenlösungen wird in Anlehnung an die Methode von *Scheibe* und *Rivas*¹⁾ auf Kohle-Trägerelektroden durchgeführt; zur Anregung wird aber der hochfrequenzgezündete Abreissbogen²⁾ verwendet. Als Trägerelektroden eignen sich z. B. die durch *Ruhstrat*, *Göttingen*, zu beziehenden Spektralkohlen von 4½ mm Ø. Sie weisen minime Natrium-Spuren auf, die aber durch kurzes leeres Vorbrennen der Kohlen im Bogen beseitigt werden können. Die in einer Länge von 200 mm erhältlichen Kohlestäbe werden zu ca. 8 mm langen Stücken geschnitten, diese in geeignete Halter oder Hülsen gesteckt und in das spektralanalytische Wechselstativ³⁾ eingespannt. Die Funkflächen der Kohlen sind zuvor mit einem sauberen Messer eben zu schaben; jedes Kohlepaar wird nur einmal verwendet. Die Kohlen werden nun in der Vorfunkposition des Wechselstativs 80 s zur Verflüchtigung der Natrium-Spuren vorgebrannt und darauf in Aufnahmeposition gedreht. Vorfunk- und Aufnahmeposition des Wechselstativs sind wie für die früher beschriebene Aufnahme metallischer Proben⁴⁾ in Serie zu schalten. Der Bogen wird wie dort beschrieben mit 50 dem Wechselstrom des speisenden Netzes synchronisierten Zündungen pro Sekunde und 2 A Stromstärke betrieben. Die Lösung wird auf die Trägerelektroden mit einer Platindrahtöse aufgebracht: 0,6 mm starker Platindraht, am einen Ende zu einer Öse von 3 mm Ø umgebogen. Wird diese Öse in eine Lösung getaucht, so bleibt beim Herausziehen in der Öse ein Tropfen von konstantem (allerdings von der Viskosität der Lösung abhängigem) Volumen hängen. Dieser Tropfen kann auf der Kohle abgestreift werden, die ihn sofort aufsaugt. Es werden jeweils 2 Tropfen auf die untere und 2 Tropfen auf die obere Elektrode aufgebracht; dies 2mal, wobei dem Aufbringen jedesmal ein „Vorbogen“ von 10 s Dauer bei geschlossenem Spektrographenverschluss folgt. Anschliessend wird dann der Verschluss geöffnet und 60 s exponiert. Während diesen 10 + 10 + 60 s wird zugleich schon das nächste Kohlepaar in Vorfunkposition des Wechselstativs 80 s vorgebrannt. Versuche mit synthetisierten Eichlösungen haben gezeigt, dass sich mit dieser Aufnahmeweise das Natrium in Lösungen mit 0,1 mg Na/100 cm³ eben noch nachweisen lässt. Die auf die Trägerelektroden aufgebrachte Lösungsmenge beträgt maximal 0,02 g. Daraus ergibt sich die früher schon mitgeteilte, für diese Bogenanregung geltende Nachweisgrenze von 0,00002 mg Natrium.

Die aus höchstreinen Reagenzien zu synthetisierenden Eichlösungen sollen in der Zusammensetzung möglichst weitgehend den Analysenlösungen entsprechen. Abweichungen sind nur angängig, wenn durch Versuche festgestellt werden kann, dass sie auf die zur Auswertung heranzuziehenden Schwärzungsdifferenzen ohne Einfluss sind. Die Auswertung hat nach einer der gebräuchlichen Methoden über die Schwärzungsdifferenz Na I 5889,95 Å—Ba I 5853,7 Å zu geschehen.

II. Arbeitsweise zur Bestimmung von Natrium in Aluminium.

5 g Aluminium-Späne werden in einer Platinschale durch Übergiessen mit 100 cm³ Salzsäure 1 : 1 und Aufstellen auf das Wasserbad gelöst und hierauf zur Vertreibung des

¹⁾ *Scheibe* und *Rivas*, Z. angew. Ch. **49**, 443 (1936).

²⁾ *Pfeilsticker*, Z. El. Ch. **43**, 718 (1937); Z. Metallkde. **30**, 211 (1938).

³⁾ *Zeerleder* und *Rohner*, Helv. **23**, 1287 (1940); Z. Aluminium **22**, 519 (1940); Spectrochim. Acta **1**, 400 (1940).

⁴⁾ *F. Rohner*, Helv. **27**, 268 (1944).

Salzsäureüberschusses bis zur Sirupdicke eingedampft. Dann wird in ein 100 cm³-Messkölbchen übergespült, 5 cm³ Bariumchlorid-Bezugslösung zupipettiert und auf 100 cm³ aufgefüllt. Die Barium-Bezugslösung enthält 50 g kristallisiertes Bariumchlorid im Liter. Die Analysenlösung wird nun nach der oben gegebenen Arbeitsvorschrift spektrographiert.

Die mitzusppektrographierenden Eichlösungen werden folgendermassen bereitet. Durch Lösen von 0,254 g analysenreinem Natriumchlorid und Auffüllen auf 1 Liter wird eine Stammlösung erhalten, die 10 mg Na pro 100 cm³ enthält. Von dieser Stammlösung pipettiert man 3 cm³, 5 cm³, 10 cm³, 20 cm³ je in ein 100 cm³-Messkölbchen. Durch Auffüllen auf 100 cm³ ergeben sich daraus Lösungen mit 0,3 mg Na/100 cm³, 0,5 mg Na/100 cm³, 1 mg Na/100 cm³, 2 mg Na/100 cm³. Wie unten noch zu zeigen sein wird, ist der relativ hohe Aluminium-Gehalt der Analysenlösungen von nicht zu vernachlässigendem Einfluss auf die Linienschwärzungen. Das Auffüllen — sowohl der Aluminiumchlorid-Stammlösung auf 1 Liter wie der Eichlösungen auf 100 cm³ — hat deshalb mit einer Lösung zu erfolgen, die die Eichlösungen weitmöglichst den Analysenlösungen angleicht. Diese Lösung wird folgendermassen bereitet. 100 g Reinstaluminium-Späne werden in Salzsäure 1 : 1 gelöst, unter Zugabe von einigen Tropfen Sublimatlösung zur Beförderung der Lösegeschwindigkeit. In die Lösung wird nun HCl-Gas eingeleitet und so das Aluminiumchlorid zu einem grossen Teil aus der Lösung ausgeschieden, hierauf abfiltriert und getrocknet. Das derart erhaltene Aluminiumchlorid ist spektralrein bezüglich Natrium, während beispielsweise Aluminium chloratum cryst. puriss. von *Schering-Kahlbaum A.G.* dieser Anforderung bei weitem nicht genügt. 500 g dieses Chlorids $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ löst man unter Zugabe von 20 cm³ konz. HCl auf 1 Liter. Jeder Eichlösung ist vor dem Auffüllen noch 5 cm³ Bariumchlorid-Bezugslösung zuzugeben.

Eine mit solchen Eichlösungen erhaltene Eichkurve ist in Fig. 1 wiedergegeben. Wenn die Eichlösungen statt mit salzsaurer Aluminiumchlorid-Lösung mit destilliertem Wasser bereitet wurden, ergaben sich beträchtlich intensivere Natrium- und Barium-Linien. Beim Aufbringen der Lösungen auf die Kohle-Trägerelektroden konnte schon

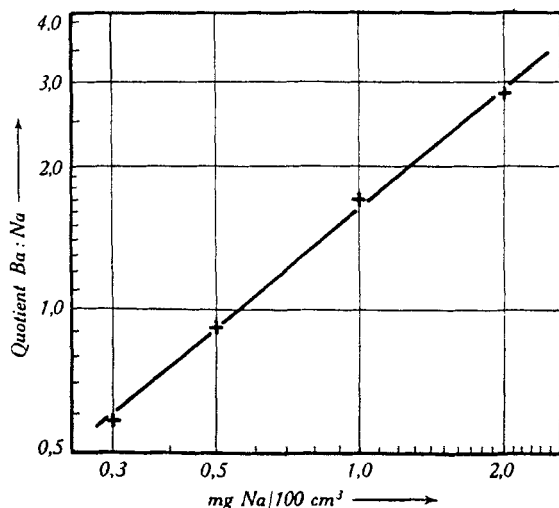


Fig. 1.

konstatiert werden, dass sie von diesen schneller aufgesogen wurden als die mit Aluminiumchlorid angesetzten Eichlösungen. Es braucht sich somit bei der Abschwächung der Natrium- und Barium-Linien keineswegs um einen direkten Einfluss des Aluminiums auf die Emission zu handeln. In den Schwärzungsdifferenzen ergibt sich, besonders bei niedrigen Natrium-Gehalten, ein Unterschied in dem Sinne, dass die Schwärzungsdifferenzen Na-Ba

(resp. die Quotienten Ba : Na) für mit Aluminiumchlorid angesetzte Eichlösungen etwas höher ausfallen. Es ist deshalb unerlässlich, die Eichlösungen in der beschriebenen Weise mit Aluminiumchlorid anzusetzen.

Die Bestimmung des Natriums in Aluminium gelingt mit dieser Arbeitsweise bis herunter zu 0,006 %, denn erst ab 0,3 mg Na/100 cm³ werden auswertbare Schwärzungen der D-Linie des Natriums erhalten. Bei peinlich sauberem Arbeiten ist eine Genauigkeit von $\pm 5\%$ erzielbar. Bei direkter Aufnahme metallischer Proben nach der früher mitgeteilten Arbeitsvorschrift¹⁾ werden demgegenüber auswertbare Linienschwärzungen bis herunter zu 0,0005 % Na erhalten. Die Festlegung der Natrium-Gehalte der Standardproben für diese direkte spektralanalytische Bestimmung konnte also nur bis zu 0,006 % Na lösungsspektralanalytisch erfolgen. Bei den kleinern Gehalten bis zu 0,0005 % Na musste die Festlegung durch Extrapolation der bei direkter Aufnahme der metallischen Standardproben erhaltenen Eichkurve vorgenommen werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine lösungsspektralanalytische Methode zur Bestimmung von Natrium-Gehalten bis herunter zu 3 mg Na pro Liter mitgeteilt. Die Grösse der benötigten Lösungsmenge liegt unter 1 cm³. Es wird auf Kohle-Trägerelektroden mit Abreissbogen-Anregung spektrographiert. Die Natrium-Bestimmung in festen Substanzen beliebiger Beschaffenheit ist möglich, sofern sie mit natriumfreien Reagenzien in Lösung gebracht werden können. Als Beispiel wird die Arbeitsweise zur Bestimmung von Natrium in Aluminium-Metall beschrieben. Die Vorteile gegenüber direkter Spektralanalyse der metallischen Proben bestehen in der leichten Beschaffung der Eichlösungen und der Voraussetzungslosigkeit hinsichtlich gleichmässiger Verteilung des Natriums im Metall; als Nachteile stehen demgegenüber die rund 10 mal geringere Empfindlichkeit und der beträchtlich höhere Arbeitsaufwand.

Neuhausen, Forschungslaboratorium
der Aluminium-Industrie-A.G.

¹⁾ F. Rohner, Helv. 27, 268 (1944).
