

NP-7085

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
I N S T Y T U T B A D A Ń J Ą D R O W Y C H

P O L N I S C H E A K A D E M I E D E R W I S S E N S C H A F T E N
I N S T I T U T F Ü R K E R N F O R S C H U N G

MASTER

B E R I C H T N o . 31/VIII

S P E K T R O G R A P H I S C H E B E S T I M M U N G V O N V E R U N R E I N I G U N G S S P U R E N
I N L O S U N G E N A U F M E T A L L E L E K T R O D E N I M F U N K E N

von

J. Czakow

T. Steciak

O. Szczerbńska

Eine Veröffentlichung des vorstehenden Beitrags
in der "Chemia Analityczna" ist vorgesehen

W A R S C H A U

Juni, 1958

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

POLNISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
INSTITUT FÜR KERNFORSCHUNG
ABTEILUNG FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

SPEKTROGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON VERUNREINIGUNGSSPUREN
IN LÖSUNGEN AUF METALLELEKTRODEN IM FUNKEN

von

J. Czakow

T. Steciak

O. Szczerbińska

Zusammenfassung

Es wurde die Anwendung der "Copper spark" - Methode nach M.Fred, N.H.Nachtrieb, F.S.Tomkins für die Analyse von 21 Elementen in Lösungen von einem niedrigen Radioaktivitätsniveau und einem Gehalt an PO_4^{-3} , SO_4^{-2} bzw. J^- Ionen geschildert. Der berechnete Veränderlichkeitskoeffizient für ΔS Lösungen von einer Konzentration $1\mu\text{g Ni/ml}$ beträgt $\pm 5\%$ für 95 % Sicherheit.

Es wurde eine Reinigungsmethode der Hilfselektroden und die Verwendung der "s.p.d." Skala nach N.W.H.Addink für quantitative Bestimmungen angegeben.

Einleitung

Das Problem der Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Lösungen mittels der Metall-Hilfselektroden wurde von M.Fred, N.H.Nachtrieb, und F.S.Tomkins (1), (8) mit der sg. "Copper spark" - Methode gelöst. F.T.Birks (3) hat diese Methode für die Analyse von alpha-aktiven Substanzen und M.Fred und I.Corvin (4) für die Bestimmung von kleinen Urangelhalten abgeändert.

Das Verfahren beruht auf Folgendem: 0,1 ml der zu untersuchenden Lösung in 1%-iger Salzsäure wird auf flachen Kupfer - oder Silberelektroden eingedampft und nachher Funkenentladungen ausgesetzt. Die Empfindlichkeit verschiedenen Elementen gegenüber liegt in Grenzen von 10^{-10} bis 10^{-6} g. Die Analyse kann gleichzeitig mehrere Elemente umfassen. Die quantitativen Bestimmungen werden visuell durch Vergleich mit Standardspektren oder photometrisch durchgeführt, wobei Molybdän als Innenstandard gebraucht wird. Der Mittlere Fehler der Bestimmung in den erwähnten Arbeiten beträgt 3-8%. Die Methode wurde für Plutoniumanalysen bearbeitet.

Versuchsteil

Abänderung des Verfahrens.

Die oben besprochene Arbeit wurde von uns reproduziert mit unseren Umständen entsprechenden Abänderungen, in Zusammenhang mit der Notwendigkeit Verunreinigungsspuren in wässrigen Lösungen von künstlichen radioaktiven Isotopen zu bestimmen. Dieser Umstand begrenzt die Menge der untersuchten Lösung auf 0,15 ml in Bezug auf das Strahlungsniveau. Die untersuchte Lösung enthält folgende Ionen PO_4^{-3} , SO_4^{-2} oder J^- von einer Konzentration der Größenordnung $10 \mu\text{g/ml}$. Die optimalen Analysebedingungen (siehe Tabelle 1) waren grundsätzlich den von Birks (3) gebrauchten, gleich.

Der grundsätzliche Unterschied beruhte in der Dispersion des Apparates, der Konstanten des kondensierten Funken und der Bearbeitung der Elektroden.

Die Vorbereitung der Kupferhilfselektroden ist ziemlich

peinlich. Wie aus der Arbeit von Fred, Nachtrieb und Tomkins (1) zu ersehen ist, können die Elektroden in anorganischen Säuren nicht gereinigt werden in Anbetracht der Adsorption von Verunreinigungen (Ca, Na, Mg und andere) auf der Kupferoberfläche. Es soll auch die Oxydation der Oberfläche vermieden werden; es sollen also nur frisch gedrehte Elektroden zu Verwendung kommen. Da Birks (3) die Elektroden mit Erfolg in Salpetersäure reinigen konnte und sie vorfunken liess, entstand die Frage ob eigentlich die Oxydation der Elektrodenoberfläche günstig ist. Die bei uns durchgeführten Versuche bestätigten die Anmerkungen von Birks.

Die Elektroden wurden gereinigt indem man sie der Reihe nach mit Säuren; Salpetersäure und Salzsäure behandelte, nachher mit Äthylalkohol wusch und 30 Sekunden lang vorfunken liess. Auf diese Weise erlangt man eine recht gute Reinigung der Elektrodenoberfläche von den üblichen Elementen.

Es wurde auch praktisch nachgewiesen, dass Anwendung von Mitteln, die das Abtropfen der Lösungen von der Elektroden verhindern in den meissen Fällen überflüssig ist und dass das Verdampfen der Flüssigkeit von den Elektroden mit einfacheren Mitteln durchführbar ist. (Zeichn. 1)

Nützlich erwies sich auch das Unterbringen des Spektrographenstativs in einem mit Auszug versehenem Gehäuse aus Plexiglas (Zeichn. 2), das bei Analysen schwach radioaktiver Proben besonders angebracht ist. Es wurden auch, von den bei Birks (3) gebrauchten unterschiedliche Konstanten des Funken gewählt, um unerwünschte Funkenentladungen auf den Seitenflächen der Elektroden zu vermeiden, unter gleichzeitiger Gewährung der für diese Umstände maximalen Empfindlichkeit.

Anwendung der s.p.d. Skala

Zwecks Vereinfachung und Beschleunigungen der quantitativen Bestimmungen Analyse ohne jedesmaligen Gebrauch von Standards, Untergrundskorrektur wurde die s.p.d. Skala (standard paper density) nach N.W.H.Addink (5,6) gebraucht. Es wurden

befriedigende Resultate erreicht, wie das aus der analytischen Kurve für Chrom (Zeichn. 3) zu ersehen ist. Es wurde festgestellt, dass bei Anwendung der s.p.d. Skala die Messungen mit einem Innenstandard durchgeführt werden müssen, da die Intensität der Analyselinien einiger Spektrogramme derselben Probe zu grosse Schwankungen aufweisen.

Der Zeitaufwand zur Bestimmung von 21 Elementen in einer Probe beträgt unter diesen Umständen kaum 1 Stunde.

Diskussion der Ergebnisse

Auf diese Weise wurden gleichzeitig 21 Elemente bestimmt. Die Empfindlichkeit in Zusammenstellung mit den Angaben aus anderen Quellen (1,3) wurden in Tabelle 2 angeführt.

Quantitative Bestimmungen Tabelle 2 wurden visuell dank einer guten Abstufung der Linienintensität mit steigender Konzentration des Elementes und mikrophotometrisch durchgeführt.

Zeichnung 4 wird als Beispiel einer erhaltenen Analysenkurve angeführt (in diesem Falle für Chrom).

Analysepaar	Mo	2775,4	$\overset{0}{\text{\AA}}$
	Cr	2843,2	$\overset{0}{\text{\AA}}$

Um einen Einblick in die reproduzierbarkeit der Resultate zu erhalten, wurde der Veränderlichkeitskoeffizient für ΔS laut Gleichung;

$$v = \frac{t_{\alpha} \cdot \bar{S}}{\bar{X}} \cdot 100\%$$

berechnet, in welcher

t_{α}	Wert aus der Student-Fisher-Tabelle
\bar{X}	arithmetisches Mittel
\bar{S}	mittlere Standardabweichung bedeuten.

Beispielweise für das Analysepaar Mo 2684,1 Ni 2416,1 und die Konzentration 1 $\mu\text{gNi/ml}$ erhielt man den Wert

$$v = \pm 5,0\% \text{ für } 95\% \text{ Sicherheit.}$$

Es wurde auf Grund von 18 Aufnahmen auf zwei Platten berechnet.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigten eine volle Brauchbarkeit der Methode für unsere Zwecke. Weitere Arbeiten bezwecken eine Erhöhung der Empfindlichkeit der Methode durch Anwendung von Anreicherungsverfahren.

T a b e l l e 1.

Festgesetzte Analysebedingungen

Spektrograph Q 24

Spaltweite des Spektrographen 0,004 mm

Kameralblende 1 : 11

Optische Anordnung vor dem Spalt normale 3-Linsen Anordnung
für 3000 Å

Anregungsquelle: Funkengenerator nach Feussner, Typ HFO;,
12000 V, $c = 1,5\mu\text{F}$, $L = 0,02 \text{ mH}$, maximale Dämpfung ohne
Unterbrecher.

Hilfselektroden zylindrisch, Kupfer oder Silber, 5 mm.Ø,
flach-stumpf,

Entfernung der Elektroden voneinander : 2 mm

Vorbereitung der Standarde: Es wurden 2 Standardlösungen
Hauptelemente von einer Konzentration 100µg/ml in 1% HCL
vorbereitet.

Lösung I enthielt As, Pb, Mn, Cd, Ni, Cr, Mg, Ca, Fe, Na

Lösung II enthielt Ca, Be, B, La, Ag, Al, Sn, Si, Cu, P, Te.

Die Lösungen wurden nach Bedarf verdünnt.

Vorbereiten der Proben

Proben in 1%-iger HCL-Lösung wurden wie auch die Standarde
mit einer Mikropipette je 50µl auf jede Kupfer (Silber)
elektrode aufgetragen und nachher bis zirka 80° C erwärmt
um die Lösung einzudampfen.

Innenstandard Ammoniummolybdat Lösung; es wurden 0,2µg Mo
zu 50µl der untersuchenden Lösung oder des Standardes hin-
zugefügt.

Belichtungszeit 2 Min.

Photographische Platten: Agfa, Blau-Rapid

Behandlung der Platten; Kontrastentwickler P₁,

Entwicklungszeit 2 Min.10 Sek., Temperatur 20° C.

Härtungsbad in Chrom-Kalium-Alaun.

Fixierbad sauer, Trocknen mit Heissluft.

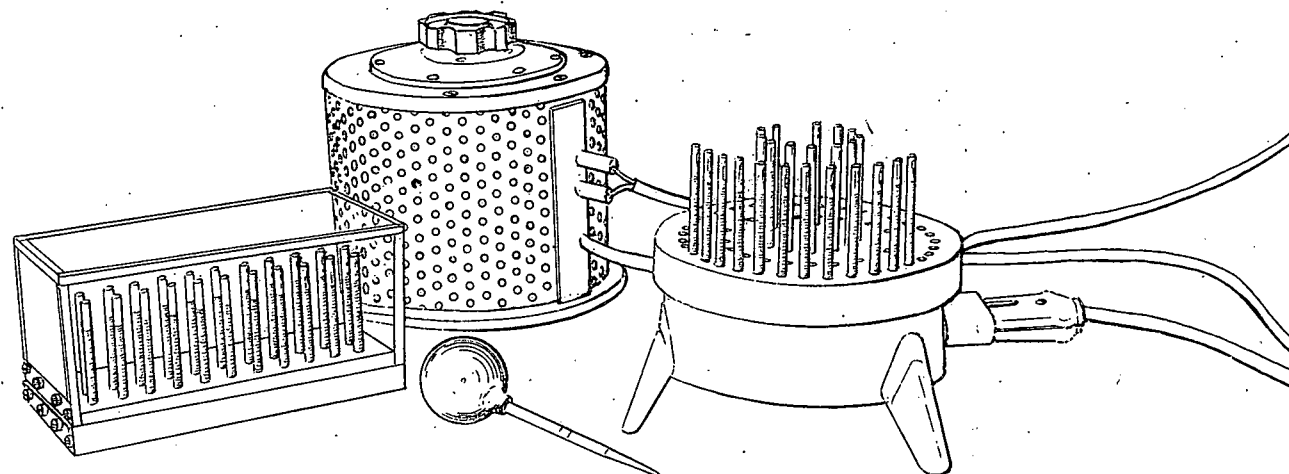
Mikrophotometrische Messungen: Schnellphotometer der Firma
C.Zeiss, Jena.

Schrifttum

1. Fred M., Norman H. Nachtrieb, F.S. Tomkins, J.O.S.A., 37, 4,
(1947) 279 - 288
2. Bacheleder M.C., Conway J.G., Nachtrieb N.H., Wildi A.B.S.,
U.S. Atomic Energy Commission MDDC-511 1946
3. Birks F.T., Spectrochim. Acta, 8, 3 (1956) 167-179
4. Fred M., Corvin I., U.S. Atomic Energy Commission, AECD-1988
1945 2-3
5. Addink N.W.H., Spectrochim. Acta, 4, (1950) 36-42
6. Dikkoff J.A.M., Addink N.W.H., Mikrochim. Acta, 2/3 1955
257-264
7. Harrison G., Wavelength Tables of 100000 Spectrum Lines,
New York, 1939
8. Fred M., Scribner B.F., Anal. Chem. Manhattan Project 1950
615-643
9. Youden W.J., Statistical Methods for Chemists, New York
1955

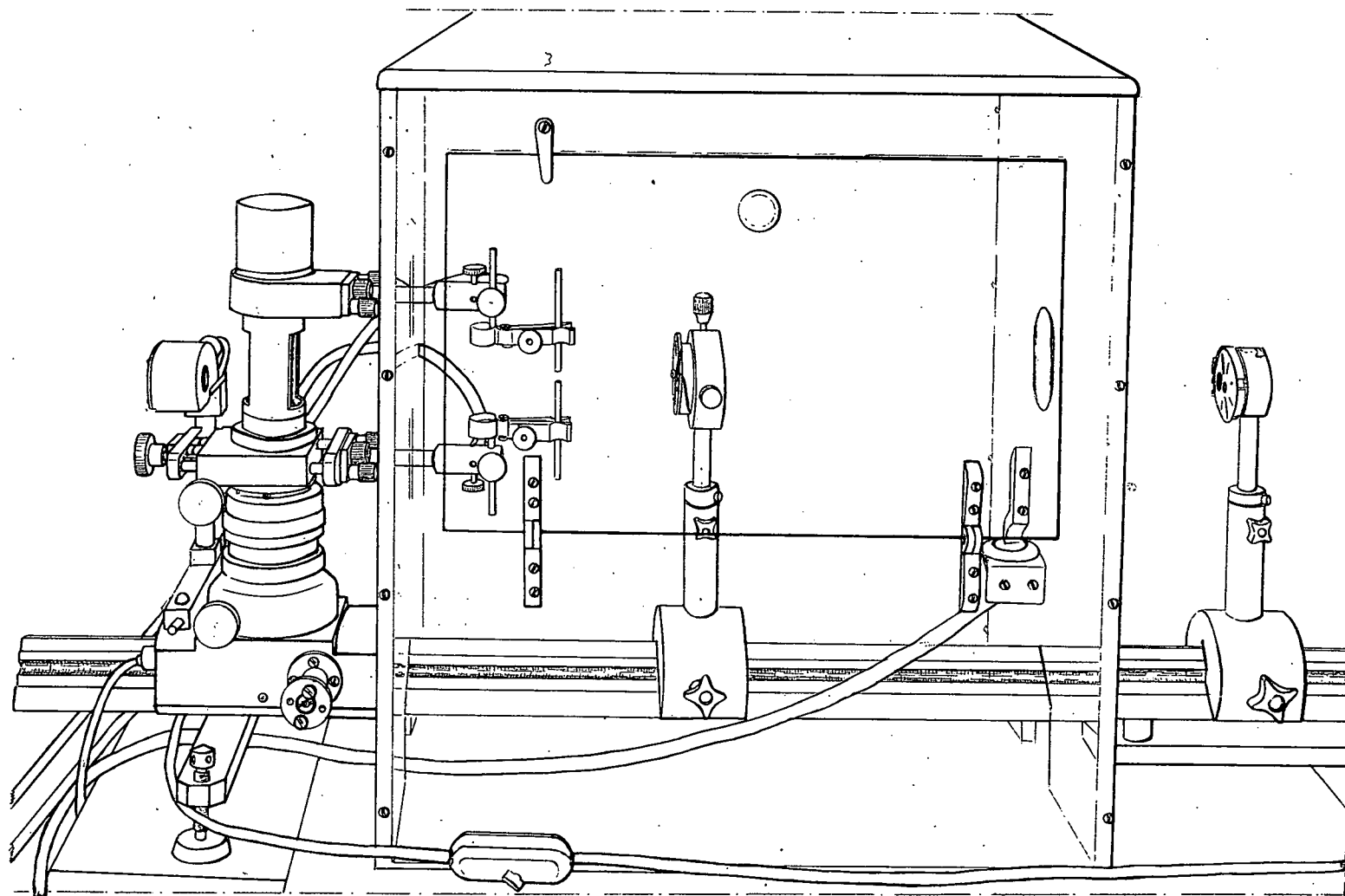
T A B E L L E Nr. 2

Lf Nr	Element	M.Fred, H.N.Nachtrieb		F.T.Birks		I.F.K.	
		(Å)	Empf. µg/ml	(Å)	Empf. µg/ml	(Å)	Empf. µg/ml
1.	Ag	3280,7	0,01	3280,7	0,01	3280,7	0,125
2.	Al	3944,0	0,01	3944,0	0,1	3944,0	0,5
3.	As			2780,2	2	2780,2	1
		2860,5	0,5			2860,5	5
4.	B	2497,7	0,01	2496,8	0,1	2496,8	0,125
5.	Be	3130,4	0,0002	3130,4	0,00025	3130,4	«0,1
6.	Ca	3933,7	0,01	3933,7	0,1	3933,7	«0,125
7.	Cd	2748,6	0,2			2748,6	0,25
				2288,0	0,1	2288,0	<0,125
8.	Ce	4186,6	0,05			4186,6	0,5
9.	Cr	2843,2	0,005			2843,2	«0,125
				2835,6	0,01	2835,6	«0,125
10.	Cu	3274,0	0,02			2961,2	0,25
11.	Fe	3820,4	0,1			3820,4	1
12.	La	3949,1	0,005			3949,1	«0,125
13.	Mn	2949,2	0,002	2949,2	0,005	2949,2	«0,125
14.	Mg	2852,1	0,001	2852,1	0,05	2852,1	«0,125
15.	Na	3302,3	2			3302,3	5
16.	Ni	2416,1	0,01	2416,1	0,08	2416,1	0,25
17.	P	2554,9	2	2554,9	5	2554,9	5
18.	Pb	2833,1	0,05	2833,1	0,25	2833,1	0,125
19.	Si	2881,6	0,02	2881,6	0,1	2881,6	<0,125
20.	Sn	2840,0	0,02	2840,0	0,1	2840,0	<0,125
21.	Te	2383,2	0,05	2383,2	0,25	2383,2	1



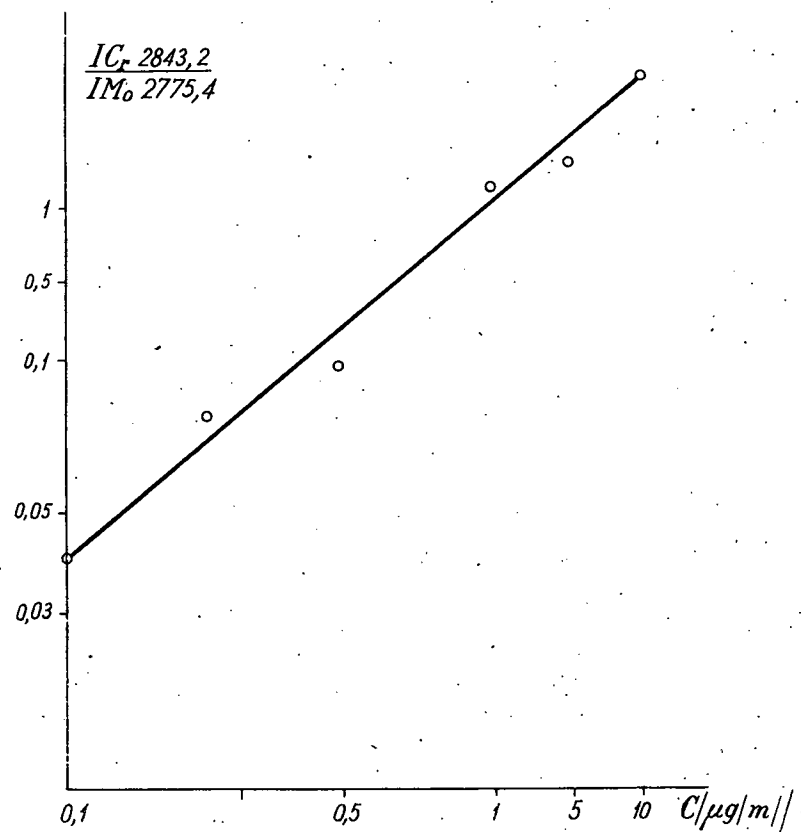
Zeichn. 1.

Hilfsvorrichtungen zur "copper-spark" - Methode.



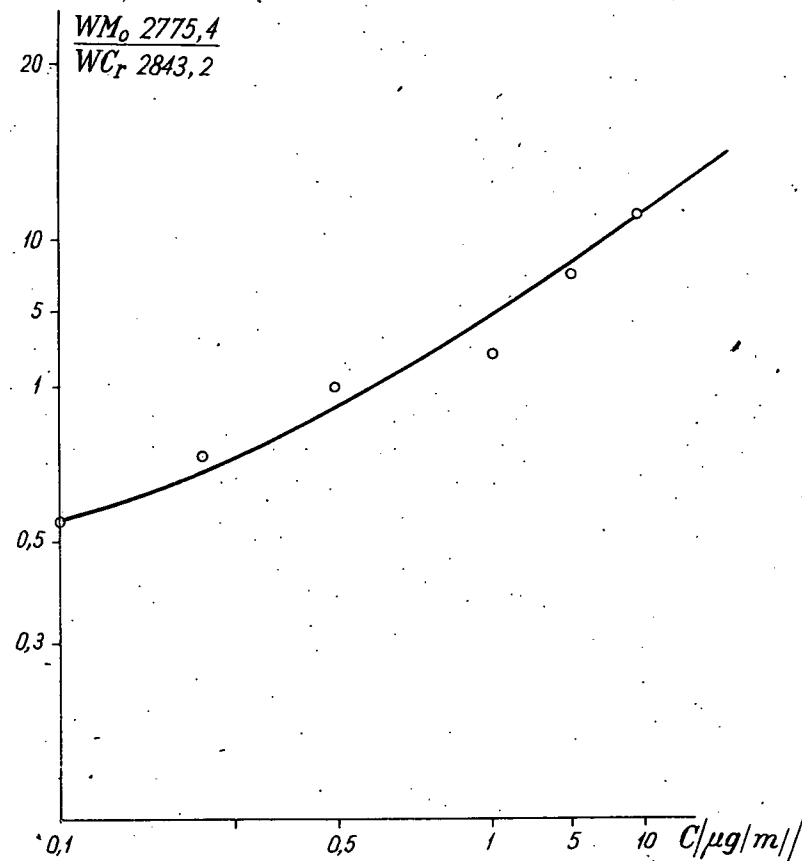
Zeichn. 2

Spektrographenstativs-Gehäuse



Zeichn. 3

Analytische Kurve für Chrombestimmung
(nach der "s.p.d." - Skala)



Zeichn. 4

Analytische Kurve für Chrombestimmung