



Doctoral Thesis

Beitrag zur Kenntnis der quantitativen Flammenspektroskopie

Author(s):

Hasler, Arthur

Publication Date:

1940

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099208> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Beitrag zur Kenntnis der quantitativen Flammenspektroskopie

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von
ARTHUR HASLER, dipl. rer. nat.
aus **Madiswil** (Kt. Bern)

Referent : Herr Prof. Dr. H. Pallmann
Korreferent : Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

E. Zusammenfassung.

A. Einleitung und Problemstellung.

1. In der Agrikulturchemie sind oft Serienanalysen auszuführen, bei denen die Alkali- und Erdkalimetalle, ferner Kupfer, Mangan und Eisen quantitativ zu bestimmen sind. Nach den Untersuchungen von *H. Lundegårdh* soll sich die flammenspektrographische Analyse für die quantitative Bestimmung dieser erwähnten Metalle besonders gut eignen. Es werden der flammenspektroskopischen Methode die Vorzüge eines raschen und hinreichend genau arbeitenden Analysenverfahrens nachgerühmt. Die Flammenspektren der verschiedenen Metalle enthalten wenige, aber relativ empfindliche Analysenlinien. Sie sind damit leichter zu entziffern als die linienreicheren Bogen- und Funkenspektren.
2. Unter der Voraussetzung eines technisch einwandfreien Spektrographen und eines zuverlässigen thermoelektrischen Photometers, hängt die Genauigkeit der quantitativen flammenspektrographischen Analyse noch von zahlreichen Faktoren ab. Die Genauigkeit der Gehaltsbestimmung wird beeinflusst durch:
 - a) die *spektralanalytische Empfindlichkeit* der Analysenlinien,
 - b) die *Steilheit der Schwärzungskurve* der Analysenlinien in Abhängigkeit von der Metallkonzentration in der spektrographierten Lösung,
 - c) die *Plattensorten* (Gradation, Empfindlichkeit, Homogenität der Emulsion),
 - d) die *Zerstäubung* der zu analysierenden Lösung, die Präßluft-Düse (Einfluß von Viskosität, Oberflächenspannung, Präßluftdruck, Düsenform auf Zerstäubungseffekt),
 - e) die *Flammeneigenschaften* wie Temperatur, Flammenform, Flammenkegeldistanz vom Kollimatorsplatt, (Einfluß organischer Lösungsgenossen, Luft-Acetyldruck, Luft-Acetylmischung, Einstellhöhe des Brenners auf die Flammeneigenschaften),
 - f) die Beeinflussbarkeit einer Analysenlinie durch gleichzeitig in der Flamme zur Emission angeregten anorganischen und organischen *Lösungsgenossen*.

3. Die vorliegende Arbeit sucht durch ein weitschichtiges Untersuchungsmaterial die verschiedenen äußeren Bedingungen und Einflüsse zu ermitteln, durch die das Analysenergebnis beeinflusst werden kann. Verschiedene widerspruchsvolle Literaturangaben müssen nachgeprüft und zahlreiche neue Fragestellungen müssen abgeklärt werden. Die Genauigkeit der flammenspektrographischen Analyse wird für zahlreiche Elemente eingehend untersucht.
4. Die im agrikulturchemischen Institut *verwendete Apparatur* zur quantitativen flammenspektrographischen Analyse umfaßt folgende Teilgeräte:
 - a) *Zeiß-Spektrograph* für Chemiker mit Quarzoptik, gerade gestellter Kamera- und Kamerakassette 9×12 cm. (Vgl. Abb. 1).
 - b) *Acetylen- und Preßluftbomben* mit Regulierventilen und Manometern, (Vgl. Abb. 1),
 - c) Elektromagnetischer *Beleuchtungsverschluß*. (Vgl. Abb. 2),
 - d) *Zerstäuber und Brenneinrichtung* nach *Lundegårdh* (1934) (Abb. 1),
 - e) *Flammenhöhen- und Flammenkegel-Meßgerät* (Abb. 2),
 - f) *Staubfreier Trockenkasten* für Photoplaten,
 - g) *Thermoelektrisches Photometer* nach *Lundegårdh* mit Vacuumthermoelement, Spiegelgalvanometer und Beleuchtungseinrichtung (Vgl. Abb. 3).
5. Ohne ausdrückliche Hinweise im Text auf abgeänderte Versuchsbedingungen wurden folgende *Arbeitsbedingungen als Norm* eingehalten:
 - a) Kollimatorspalt: 0,05 mm,
 - b) *Flammenkegeldistanz*: 5 mm,
 - c) *Preßluft-Druck*: 5 Atmosphären,
 - d) *Acetylendruck*: 30 cm Wassersäule,
 - e) *Zerstäubungsdauer* vor der Exposition der Platte: 60 Sek.,
 - f) *Expositionsdauer*: 60 Sek.,
 - g) *Je Photoplatte*: 35 Aufnahmen,
 - h) *Entwickler*: Rodinal 1:20, *Entwicklungsdauer* 7 Minuten (18° C),
 - i) *Fixieren*: 30 Minuten (Fixierbad vgl. S. 5).

B. Untersuchungsergebnisse.

1. Die geeigneten *Konzentrationen der Standardlösungen* werden ermittelt und in Tabelle 1 angegeben.

2. Durch verlängerte *Expositionszeit* kann die Empfindlichkeit der Magnesiumbestimmung erhöht werden; gleichzeitig wird die Schwärzungskurve für Magnesium (2802 Å) steiler.
3. Von den zahlreichen untersuchten *Plattensorten* eignen sich die in Tabelle 2 verzeichneten Plattensorten für die Spektrographie der verschiedenen Elemente. Für den Wellenbereich 2500 bis 6000 Å wurde die Platte Agfa Chromoisorapid besonders häufig verwendet. Für die im roten und infraroten Wellenbereich liegenden Linien von Li, K, Rb und Cs werden Agfa Infrarotplatten „hart“ Nr. 700, 750 und 800 verwendet.
4. Die Plattenwahl richtet sich nach den Wellenlängen der Analysenlinien und nach der Konzentration der zu untersuchenden Metalle in der Lösung. Für höhere K-Konzentrationen dient die Linie 4044 Å (Agfa Chromoisorapid), für K-Konzentrationen unter $n/1000$ wird vorteilhaft mit Linie 7699 Å und Agfa Infrarot hart 750 gearbeitet.
5. Nach maximal 60 Sekunden *Zerstäubungsdauer* vor der Exposition ist die Konstanz der Nebelkonzentration der versprühten und in die Flamme eingeführten Lösung erreicht (vgl. Tabelle 3).
6. Die Linienschwärzungen werden durch *Schwankungen in der Zusammensetzung des Brennergases* relativ stark beeinflusst. Die Gasdosierung muß streng konstant gehalten werden. Die stetige manometrische Kontrolle und Nachregulierung ist unerlässlich.
 - a) Eine Erhöhung des Preßluftdruckes bei konstantem Acetylen-
druck bewirkt: (vgl. Tab. 6)
Steigerung der Linienschwärzung bei Na, K, Cu, Mn.
Schwächung der Linienschwärzung bei Sr.
 - b) Eine Erhöhung des Acetylen-
druckes bei konstantem Preßluft-
druck bewirkt: (vgl. Tab. 7, Fig. 7 und 8)
Steigerung der Linienschwärzung bei Ca, Sr, Ba.
Schwächung der Linienschwärzung bei Na, K, Rb, Cs, Cu, Mn.
Die Linienschwärzung wird wenig beeinflusst beim Fe.
 - c) Der durch eine Veränderung der Gasdosierung bewirkte Ein-
fluß auf die Linienschwärzung ist hauptsächlich auf die veränderte
Flammenform zurückzuführen (Kegeldistanz-Änderungen).
7. Die *Kegeldistanz d*, d. h. der Vertikalabstand des innern blauen
Flammenkegels vom Kollimatorschlitz, übt einen großen Einfluß auf
die Schwärzungsintensität der Linien aus (vgl. Tab. 9—15 Fig. 9—13).

- a) Bei „konstanter“ Kegeldistanz d bedingen die sogenannten Flackerbewegungen der Flamme einen maximalen Fehler von 1,75 % der L/N -Werte. Der Flackerfehler ist bei 5 mm Kegeldistanz im Minimum (1,25 % Fehler) (vgl. Tab. 8). Für das quantitative Arbeiten soll die Kegeldistanz 5 mm als Norm eingehalten werden.
- b) Mit steigender Kegeldistanz werden die L/N -Kurven der Erdalkalimetalle flacher.
- c) Es erweisen sich als sehr empfindlich auf Kegeldistanzänderungen: Ca, Sr, Ba und K (7699 Å). Diese Metalle besitzen ein Schwärzungsmaximum ihrer Linien bei 1,5 mm Kegeldistanz.
- d) Die Metalle Li, Rb und Cs sind weniger empfindlich auf Kegeldistanzänderungen; auch diese Elemente besitzen ihre stärkste Linienintensitäten (bei gleicher Konzentration) bei 1,5 mm d .
- e) Na, K, (4044 Å), Rb (4202 Å), Mg, Mn, Cu und Fe sind relativ unempfindlich auf Änderungen in der Kegeldistanz. Na und Cu zeigen ihr Schwärzungsmaximum bei $d = 5-7$ mm, K und Fe zeigen ihr Schwärzungsmaximum bei $d = 3$ mm, Mg besitzt die größte relative Linienintensität bei $d = 1,5$ mm.
- f) Die Flammenform und damit die Kegeldistanz werden stark beeinflusst durch:
 - Acetylen-Preßluftdrucke,
 - Acetylen-Preßluftmischung,
 - Organische und anorganische Lösungsgenossen.
- g) Bei der quantitativen flammenspektrographischen Analyse ist auf strengste Konstanzhaltung der Flammeneigenschaften zu achten. Es wird ein Meßgerät zur Messung der Flammenhöhe und der Kegeldistanz beschrieben (vgl. Abb. 2).

8. Als *Entwickler* wird Agfa-Rodinal in einer Verdünnung 1 : 20 empfohlen. Bei normaler Exposition (60 sec.) beträgt die *Entwicklungsdauer* bei Agfa-Chromoisorapid-Platten 7 Minuten (Signaluhr). Infrarot-Platten sollen nicht über 5 Minuten im Entwickler liegen (18° C). Mit steigender Entwicklungszeit steigt die Steilheit der L/N -Kurven (Fig. 14).

KBr-Zusätze werden nur bei der Entwicklung der Infrarot-Platten empfohlen; die Schleierbildung wird durch KBr etwas gehemmt. KBr setzt die Steilheit der L/N -Kurven herab (Fig.15/16).

9. Es wird der *Einfluß anorganischer Lösungsgeossen* auf die Linienschwärzungen bestimmter Kationen untersucht. Die gegenseitigen Störungskonzentrationen sind in der zusammenfassenden Tabelle 38 verzeichnet. Die dort gegebenen Konzentrationswerte bezeichnen die Normalität der zugesetzten Ionen, bei der eine Intensitätsbeeinflussung der Linien störend ins Gewicht fällt. (Tab. 17—37). Es werden vornehmlich untersucht:
- a) Der Einfluß zugesetzter Alkaliionen auf die L/N-Werte bestimmter Alkali- bzw. Erdalkalimetalle, bzw. Cu, Mn, Fe.
 - b) Der Einfluß der Erdalkalimetalle auf die Linienintensitäten der Alkalimetalle und der Cu, Mn und Fe-Ionen.
 - c) Der Einfluß des Aluminiums auf L/N-Werte der Alkali-, Erdalkalimetalle, ferner der Einfluß auf Cu und Mn.
10. Die Flammenspektren der Alkalimetalle, des Mg, Cu und Mn (als Chloride zerstäubt) werden in ihren Intensitäten durch *Nitrat-, Sulfat- und prim. Phosphationen* nur unwesentlich beeinflusst (vgl. zusammenfassende Tab. 41, ferner Tab. 39 und 40).
- Zugesetzte NO₃-Ionen stören u. U.: Ca und Sr,
 Zugesetzte SO₄-Ionen stören u. U.: Ca und Sr,
 Zugesetzte H₂PO₄-Ionen stören u. U.: Cs und Ba.
11. Durch steigende Mengen *freier HCl und H₂SO₄* werden in der Reihenfolge steigender Schwärzungsschwächung die Linien folgender Metalle gestört: (vgl. Tab. 42 und 43).
- Cu < Mn < Sr < Ba < K < Ca
- Zusätze von 10 ccm HCl (conc), bzw. H₂SO₄ (conc) auf 100 cm Gesamtlösung haben auf die Linienschwärzungen keinen Einfluß.
12. Der *Einfluß der Viskosität und der Oberflächenspannung* auf die L/N-Werte der Standardkationen ist sehr komplexer Art.
- a) Durch viskositätserhöhende Zusätze von Glycerin und Rohrzucker zur zerstäubten Lösung werden die Linienschwärzungen der Alkalimetalle geschwächt (Tab. 44, 45).
 der Erdalkalimetalle wenig beeinflusst (Tab. 46).
 - b) Die Wirkung der oberflächenspannungs-erniedrigenden Zusätze von n-Valeriansäure zur zerstäubten Standard-Lösung zeigt sich in einer empfindlichen Schwächung der Analysenlinien des K (Tab. 47). Valeriansäurezusätze beeinflussen sehr wenig die Linien von Ba, Sr, Mg, Mn und Cu (Tab. 48).

- c) τ -erniedrigende Zusätze von Propionsäure zur Standardlösung erhöhen die Linienintensitäten von Ba, Sr, Mn, Cu, Li und Rb sehr schwach (Tab. 49 und 50).
- d) Aethylalkohol-Zusätze haben geringen Einfluß auf die L/N-Werte von Ba und K, es werden dadurch die Analysenlinien des Cu etwas geschwächt (vgl. Tab. 51).
- e) Butylalkoholzusätze erhöhen die Linienschwärzungen des Ba, die Analysenlinien von Mg und Cu werden im Gegensatz dazu leicht geschwächt (Tab. 52).

Die Wirkung der sub 12 besprochenen organischen Lösungsgenossen ist eindeutig weder auf die veränderte Viskosität noch auf die variierte Oberflächenspannung zurückzuführen. *Diese organischen Verbindungen beeinflussen die Flammenform und die Kegeldistanz und bewirken dadurch stärkere Veränderungen in den L/N-Werten der verschiedenen Kationen* (vgl. Kapitel B, 3e).

13. Die mittleren Fehler der flammenspektrographischen Gehaltsbestimmung werden untersucht.
- a) Die *Häufigkeit* der verschiedenen Fehlerklassen (nach Gauß) wird für Ca, Mg, K und Na berechnet (vgl. Tab. 53—58).
 - b) Durch die Verwendung des *Mittelwertes aus mehreren L/N-Werten* werden die mittleren Fehler naturgemäß verkleinert. Es werden die praktisch beobachteten Fehlerreduktionen durch die Verwendung mehrerer L/N-Werte mitgeteilt. In der Praxis der flammenspektroskopischen Gehaltsbestimmung soll stets mit minimal 2—3 L/N-Werten gerechnet werden, aus deren Mittelwert der Gehalt des zu bestimmenden Kations berechnet wird (Tab. 59).
 - c) Die Genauigkeit der Gehaltsbestimmung einiger um ca. 10% auseinanderliegender Standardkonzentrationen wird an Hand des sogenannten *Sicherheitskoeffizienten* diskutiert (Tab. 60).
14. Auf Grund ausgedehnter Untersuchungsreihen werden die flammenspektrographischen Bestimmungsfehler berechnet. Die betr. Analysen wurden an Einsalzlösungen vorgenommen. (Tab. 61—69). Die mittleren relativen Fehler belaufen sich auf:

Li (6709 Å) \pm 4,2 %	Mg (2803 Å) \pm 6,3 %
Na (5890 Å) \pm 3,8 %	Ca (4227 Å) \pm 3,8 %
K (4044 Å) \pm 3,1 %	Sr (4607 Å) \pm 3,4 %
K (7699 Å) \pm 4,4 %	Ba (5535 Å) \pm 3,8 %
	Mn (4031 Å) \pm 4,5 %

Handelt es sich bei der Analyse nicht um reine Metallchlorid-(Einsalz)-Lösungen, sondern um Lösungsgemische mit anorganischen und organischen Lösungsgenossen, so dürften die flammenspektroskopischen Analysenwerte trotz bestmöglicher Anpassung der Standardlösung an das zu untersuchende Analysengemisch mit noch höheren Fehlern behaftet sein.