



PATENTSCHRIFT 149 959

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.3

11) 149 959 (44) 05.08.81 3(51) G 01 J 3/40
21) WP G 01 J / 220 117 (22) 01.04.80

-
- 71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
72) Mauersberger, Kurt, Dr. Dipl.-Chem., DD
73) siehe (72)
74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, 7050 Leipzig, Permoserstraße 15

-
- 54) Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung kleiner gasförmiger Stoffmengen

57) Die Erfindung ermöglicht die indirekte quantitative spektrophotometrische Bestimmung sehr kleiner Mengen (in der Größenordnung von 1 µg oder weniger) gas- oder dampfförmiger Stoffe, indem ein Edelgas, insbesondere Helium, unter stationären Temperatur- und Druckverhältnissen durch eine Hochfrequenzentladung zur Strahlungsemission angeregt, die zu bestimmende Stoffmenge in die Edelgasentladung eingespeist und die Abnahme der Intensität einer der emittierten Atomlinien des Edelgases gemessen wird. Auf der Grundlage einer Eichung kann daraus die Stoffmenge ermittelt werden. Voraussetzung ist, daß die Anregungsenergie des zu bestimmenden Stoffes niedriger ist als die des Edelgases. Zur Durchführung des Verfahrens sind die bekannten Geräte einsetzbar.

-4- 220117

Erfinder: Dr. Kurt Mauersberger

Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung kleiner gasförmiger Stoffmengen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur indirekten quantitativen spektrophotometrischen Bestimmung sehr kleiner Mengen gas- bzw. dampfförmiger Stoffe.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Spektrophotometrische Verfahren zur Bestimmung sehr kleiner Mengen gasförmiger Stoffe sind bekannt. Bei einigen dieser Verfahren wird die nachzuweisende Spurenkomponente zusammen mit dem Hauptbestandteil eines Gasgemisches zur Strahlungsemission angeregt, wobei die momentane oder die zeitlich integrierte Strahlungsintensität der Spurenkomponente als Maß für deren Menge oder Konzentration dient. In vielen Fällen werden zur Durchführung solcher quantitativen Analysen die Linienintensitäten der Spurenkomponente mit Linienintensitäten der Hauptkomponente verglichen. (Botschkowa, O. P.; Schreider, J. J.; Spektralanalyse von Gasgemischen, Akademie-Verlag, Berlin 1960.)

Nachteilig ist bei den genannten Verfahren, daß entweder ihre analytische Empfindlichkeit die geforderte Bestimmung sehr kleiner Stoffmengen oder Konzentrationen in der gasförmigen Phase, z. B. Stoffmengen in der Größenordnung von 1 µg oder weniger, nicht erlaubt oder daß die Reproduzier-

barkeit der Meßwerte im Bereich solcher kleinen Stoffmengen unbefriedigend ist.

Bei der Spektralanalyse sehr kleiner Gasmengen (z. B. 1 mm^3), die auch noch unter geringem Druck stehen, wird entweder das Gasgemisch komprimiert oder mit einem Edelgas (meist Helium) verdünnt. Die Empfindlichkeit und die Genauigkeit sind jedoch verringert.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die spektrophotometrische quantitative Bestimmung sehr kleiner Mengen gas- oder dampfförmiger Stoffe.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein spektrophotometrisches Verfahren zur quantitativen analytischen Bestimmung sehr kleiner Mengen gasförmiger oder dampfförmiger Stoffe anzugeben, das mit geringem technischem und ökonomischem Aufwand realisiert werden kann und sich durch eine hohe analytische Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit auszeichnet.

Das erfindungsgemäße spektrophotometrische Verfahren zur quantitativen analytischen Bestimmung sehr kleiner Mengen gasförmiger oder dampfförmiger Stoffe ist dadurch charakterisiert, daß ein Edelgas, insbesondere Helium, unter stationären Temperatur- und Druckverhältnissen durch eine Hochfrequenzentladung zur Strahlungsemission angeregt, die zu bestimmende Stoffmenge in die Edelgasentladung eingespeist und die Abnahme der Intensität einer der emittierten Atomlinien des Edelgases gemessen wird. Auf der Grundlage einer Eichung kann daraus die Menge oder auch die Konzentration des Stoffes ermittelt werden. Voraussetzung ist dabei, daß die Anregungsenergie des Edelgases höher ist als die Anregungsenergie des zu bestimmenden Stoffes.

Zwar ist bekannt, daß die Zugabe einer gasförmigen Komponente in eine Heliumentladung zu einer überproportionalen Schwächung der Heliumlinien führt (Botschkowa, Schreider; Spektralanalyse von Gasgemischen, Akademie-Verlag, Berlin 1960), doch wurde diese Tatsache noch nicht für analytische Zwecke ausgenutzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht davon aus, daß die Intensität einer ausgewählten Atomlinie eines Edelgases zeitlich konstant ist, wenn die Hochfrequenzentladung unter stationären Temperatur- und Druckverhältnissen in reinstem Edelgas brennt. Wird in dieses reinste Edelgas eine kleine Menge eines Stoffes, der eine niedrigere Anregungsspannung als das Edelgas besitzt, eingespeist, so sinkt bei sonst gleichen Betriebsparametern die Intensität der emittierten Atomlinien des Edelgases momentan ab und steigt, wenn mit strömendem Gas gearbeitet wird, nach Entfernen oder Ausspülen des genannten Stoffes wieder auf den vor der Einspeisung vorhandenen Intensitätswert an.

Die relative Absenkung der Intensität einer Atomlinie des Edelgases ist eine definierte Funktion der eingespeisten Konzentration des genannten Stoffes, und bei einer definierten kurzzeitigen Einspeisung dieses Stoffes ist die auftretende maximale Intensitätsabsenkung eine definierte nicht-lineare Funktion der eingespeisten Stoffmenge. Daher können gut reproduzierbare Meßwerte für die ursprüngliche Intensität und die verminderte Intensität der Atomlinien des Edelgases sowie den Quotienten aus beiden gewonnen werden. Zur Einspeisung können wahlweise verschiedene gas- oder dampfförmige Stoffe kommen, wobei die chemische Zusammensetzung dieser Stoffe innerhalb einer jeden Eichreihe streng konstant sein muß, da sich das erfindungsgemäße Verfahren auf ein binäres Gasgemisch aus Edelgas und dem zu bestimmenden Stoff bezieht. Ein wichtiges Kennzeichen des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß der genannte Effekt der Intensitätsabsenkung von Atomlinien eines Edelgases bereits bei der Einspeisung sehr kleiner Stoffmengen einsetzt und unter

diesen Bedingungen die größte analytische Empfindlichkeit, die als Quotient aus gemessener und vorgegebener Größe definiert sein soll, erreicht. Die analytische Empfindlichkeit hängt im Einzelfall außerdem von der chemischen Natur des genannten Stoffes und den Druck- und Strömungsverhältnissen des Edelgases ab, so daß sich der Meßbereich des Verfahrens an das Meßproblem anpassen läßt.

Von allen Edelgasen eignet sich Helium am besten, da es die höchste Anregungsenergie besitzt.

Die Durchführung des Verfahrens ist mit bekannten Apparaturen möglich (Monochromator, Interferenzfilter).

Ausführungsbeispiel

1. Die Erfindung soll am Beispiel der Bestimmung kleiner Mengen Luft ausführlich beschrieben werden.

Ein Strom von reinstem Helium passiert mit einer konstanten Durchflußrate von 300 ml/h eine mit einem Septum versehene Dosiereinrichtung und danach eine als Quarzrohr ausgebildete Hochfrequenzgasentladungsstrecke, die über die Elektroden eines Hochfrequenzgenerators relativ geringer Leistung (60 W) energetisch versorgt wird. Ein im Strahlengang befindlicher registrierender Monochromator ist fest auf das Intensitätsmaximum einer Heliumlinie, z. B. der Linie bei 388,8 nm, eingestellt. Der die Lichtintensität in Abhängigkeit von der Zeit registrierende Schreiber schreibt zunächst eine konstante Maximallinie. Wird nun durch einen Dosiervorgang, z. B. durch Injektion mittels einer gasdichten Spritze durch das genannte Septum, eine kleine Menge Luft (etwa im Bereich von 0,2 bis 10 μ l) als Meßprobe eingegeben, so registriert der Schreiber ein Intensitätsminimum, aus dem bei Vorliegen einer Eichkurve unter sonst konstanten Versuchsbedingungen die dosierte Luftmenge bestimmt werden kann. Unter optimalen Bedingungen überschreitet der Meßfehler den

Wert von $\pm 1\%$ relativ nicht.

2. Der Strom von reinstem Helium passiert eine Dosiervorrichtung, die als Umschaltventil ausgebildet ist, so daß als zweiter Gasstrom ein Stickstoffstrom oder ein Helium-Stickstoff-Strom in das Leitungssystem des erstgenannten Gasstromes eingegeben werden kann.

Unter den Bedingungen der Beispiele 1 und 2 wird auf elektronischem Wege

1. der Meßwert für die Maximalintensität der Heliumlinie erfaßt und gespeichert,
2. der Meßwert für die verringerte bzw. die Minimalintensität bei der Probedosierung erfaßt und gespeichert und
3. ein Quotient aus beiden gebildet, angezeigt und/oder ausgedruckt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur spektrophotometrischen quantitativen analytischen Bestimmung sehr kleiner Mengen gasförmiger bzw. dampfförmiger Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß ein Edelgas unter stationären Temperatur- und Druckverhältnissen durch eine Hochfrequenzentladung zur Strahlungsemission angeregt, die zu bestimmende Menge eines Stoffes, dessen Anregungsenergie kleiner ist als die des Edelgases, in die Edelgasentladung eingespeist, die Abnahme der Intensität einer der emittierten Atomlinien des Edelgases gemessen und daraus mittels einer Eichkurve die Menge des Stoffes ermittelt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß Helium als Edelgas eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf elektronischem Wege die Meßwerte für die Maximalintensität, für die verringerte bzw. die Minimalintensität der Edelgaslinie erfaßt und gespeichert werden und ein Quotient aus beiden gebildet, angezeigt und/oder ausgedruckt wird.