

Entwicklung der Spektralphotometrie¹

Von Dr. P. URECH, Chefchemiker der Aluminium-Industrie AG.

An der 11. Tagung der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse am 5. April 1943 in Schaffhausen habe ich über die Analyse von Reinstaluminium bzw. Reinstmetallen berichtet. Dabei wurde erwähnt, daß die Kolorimetrie bzw. Photometrie das älteste chemisch-physikalische Verfahren darstelle, um kleine und kleinste Verunreinigungen in Metallen zu bestimmen.

Da wir in der Aluminium-Industrie AG. die Entwicklung auf diesem Gebiet seit ungefähr zwanzig Jahren aufmerksam verfolgen und in einer großen Zahl von Publikationen² über die Anwendung kolorimetrischer und spektralphotometrischer Verfahren berichtet haben, wählte ich dieses Thema als Referat für die heutige Tagung unserer Arbeitsgemeinschaft, mit der Hoffnung, einen fruchtbaren Erfahrungsaustausch herbeizuführen.

Wenn wir heute von Spektralphotometrie sprechen und deren Entwicklung verfolgen wollen, dann müssen wir uns mit jener Methode befassen, die der Chemiker als *Kolorimetrie* bezeichnet. Unter Kolorimetrie versteht der Physiker zwar etwas anderes. Für ihn bedeutet Kolorimetrie «Farbmessung», während es sich bei der Kolorimetrie im Sinne des Chemikers um einen «Farbvergleich», verbunden mit Schichtdickenmessung, handelt.

Als ich vor zwanzig Jahren vor die Aufgabe gestellt wurde, eine Methode zur Bestimmung des Phosphorgehaltes von Tonerdeprodukten auszuarbeiten, hatte ich zum erstenmal Gelegenheit, mich eingehend mit Kolorimetrie zu befassen. Damals stand wenig Literatur in deutscher Sprache zur Verfügung. Schon 1921 erschien in den USA ein Büchlein von F. D. SNELL, «Colorimetric Analysis», das ich mir damals beschaffte. Es handelt sich um die Kolorimetrie in ihrer ursprünglichen Form als Farbvergleichsmethode mit Schichtdickenmessung. SNELL

geht in der apparativen Meßmethodik nicht über das Eintauchkolorimeter hinaus. Wir können diese Kolorimetrie als die klassische Kolorimetrie bezeichnen.

Von der klassischen Kolorimetrie führt die Entwicklung weiter zur Absolutkolorimetrie. Vergleichslösungen bzw. Standardlösungen von bekanntem Gehalt sind nicht mehr nötig. Zur Berechnung der Resultate benützt man einen Eichfaktor, man behilft sich mit Eichkurven oder Tabellen. Die Absolutkolorimetrie mißt die Lichtabsorption einer Lösung für einen bestimmten Spektralbereich in absolutem Maß. Nach dem BEERSchen Gesetz sind die Meßwerte fast stets direkt proportional der Konzentration. Der Begriff «Absolutkolorimetrie» wurde 1932 von A. THIEL geprägt³. Als Lichtschwächungsmittel benützte THIEL Graulösungen, homogene Lösungen von Farbstoffen bzw. Gemischen solcher Farbstoffe, später den Graukeil. Die Graulösung absorbiert in dem praktisch am meisten benützten Spektralbereich von 430–700 m μ .

Die apparativen Mittel zur Durchführung der Absolutkolorimetrie haben in Gestalt des PULFRICH-Photometers eine wertvolle Bereicherung erfahren. Die Beschreibung dieses Apparates ist bereits 1925 in der Zeitschrift für Instrumentenkunde erschienen. In der Folge hat die Firma Zeiß in Jena diesen Apparat in großem Maßstab gebaut. Als Lichtschwächungseinrichtung dienen beim PULFRICH-Photometer rechtwinklig ausgeschnittene Bleenden, die eine quadratische Öffnung ergeben. Das PULFRICH-Photometer ist ein Spektralphotometer. Man mißt die Lichtdurchlässigkeit der Lösung in dem Spektralbereich, in dem die Absorption am größten ist, weil dort einer bestimmten Konzentrationsänderung die größte Änderung in der Lichtdurchlässigkeit entspricht. Zeiß hat für das PULFRICH-Photometer eine Sammlung klinisch-kolorimetrischer Bestimmungsmethoden und 1937 ein besonderes Büchlein mit Arbeitsvorschriften für die Metallindustrie herausgegeben. Für die Güte eines Spektralphotometers spielt die spektrale Breite der Lichtfilter eine ausschlaggebende Rolle. Für das PULFRICH-Photometer wurden verschiedene Serien von Lichtfiltern geliefert. Die am meisten gebrauchte Spektral-S-Filterserie umfaßt vierzehn Filter, deren Filterschwerpunkte jeweils angegeben sind.

Eine andere Variante eines visuellen Spektralphotometers ist das Leifo-Polarisationsphotometer von Leitz. Hier wird die Lichtschwächung mittels gekreuzter Polarisatoren erreicht. Auch dieses Instrument hat namentlich in

¹ Referat, gehalten vor der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse am 20. Oktober 1947 in Neuhausen am Rheinfall.

² P. URECH, Kolorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Tonerdeprodukten, Z. anal. Chem. **92**, 81 (1933). — Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums I, Helv. Chim. Acta **22**, 322 (1939). — Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums II, Helv. Chim. Acta **22**, 331 (1939). — Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums III, Helv. Chim. Acta **22**, 3023 (1939). — Beitrag zur kolorimetrisch-photoelektrischen Bestimmung des Fluors, Helv. Chim. Acta **25**, 1115 (1942). — Spurensuche und Bestimmung in Reinstmetallen, Schweiz. Chem.-Ztg. **21** **22** (1943). — Die kolorimetrische Bestimmung des Magnesiums, Mitt. Lebensm. Hyg. **37**, 92 (1946). — Super Purity Aluminium. Analysis by Photoelectric Colorimetric Methods, Metal Ind. (London), May 1947.

³ A. THIEL, Absolutkolorimetrie, Berlin 1939.

klinischen Laboratorien ausgedehnte Anwendung gefunden.

Messungen mit den visuellen Spektralphotometern, bei denen die Ermüdung des Auges die Genauigkeit stark zu beeinträchtigen vermag, besonders wenn sie in physiologisch ungünstigen Spektralbereichen (rot bzw. blau) ausgeführt werden müssen, haben in der Folge lichtelektrische Meßverfahren auf den Plan gerufen. Die spektrale Empfindlichkeit des in der Praxis bisher fast ausschließlich verwendeten Photoelementes geht über die des Auges beträchtlich hinaus. Theoretisch läßt sich mit der lichtelektrischen Messung eine höhere Genauigkeit erzielen, praktisch müssen jedoch verschiedene Faktoren berücksichtigt werden, um Fehler zu vermeiden.

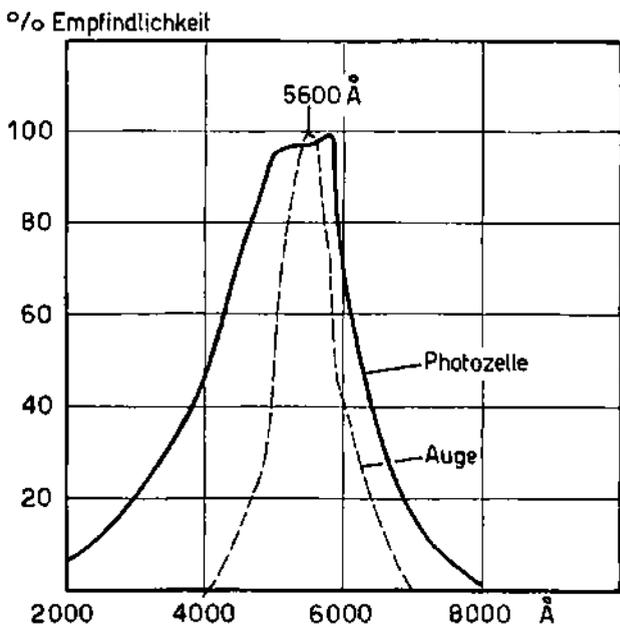


Abb. 1

ATAG 11239

Wir haben uns 1944 selbst mit dem Bau eines lichtelektrischen Spektralphotometers befaßt und sind nach den mit den gekauften Apparaten von Dr. B. LANGE und Prof. Dr. G. KORTUM gemachten Erfahrungen zu folgenden Konstruktions-Gesichtspunkten gekommen:

1. Der Apparat soll nach der Zwei-Zellen-Nullmethode mit optischer Kompensation der Extinktion konstruiert werden. Die Photozellen dienen nur zur Nullanzeige der optischen Kompensation und haben keinen Einfluß auf das Meßresultat.

2. Als Lichtschwächungsvorrichtung dient eine Irisblende, die mittels Abbildungslinse eine Opal-lampe auf die Photozellen projiziert.

3. Durch Konstanthaltung der Lampenspannung mittels Eisen-Wasserstoffwiderstand und Kontrolle

der Fadentemperatur mittels Spektralfiltern wird eine gleichbleibende spektrale Verteilung der Lichtintensität der Lichtquelle garantiert.

4. Durch Einrichtung eines Umlaufthermostaten für die Ausführung der Extinktionsmessungen wird dafür gesorgt, daß alle Messungen bei konstanter Temperatur (20° C) ausgeführt werden müssen.

Auf dieser Grundlage wurde ein Apparat gebaut, dessen Extinktionswerte auf $\pm 0,0005$ reproduziert werden konnten. Leider stand uns damals das Baumaterial nur in beschränkter Auswahl zur Verfügung, so daß wir nicht alle Verbesserungen realisieren konnten. So waren wir auf die Verwendung der fünf SCHOTTschen Lichtfilter wie beim LANGE-Apparat angewiesen. Diese Filter erfüllen aber ihren Zweck infolge ihrer breiten Wellenbänder nur schlecht.

Trotzdem sich dieses selbstgebaute Spektralphotometer im Betriebslaboratorium recht gut bewährt hat, ist der Selbstbau solcher Apparate heute nicht mehr aktuell, da diese wieder zu angemessenen Preisen im Handel erhältlich sind.

Der Krieg, der Vater aller Dinge, wie man etwa sagt, hat namentlich in England und in den USA die Entwicklung der Spektralphotometrie stark gefördert. Schon 1939 hat sich der Amerikaner RALPH MÜLLER¹ in einer bemerkenswerten Abhandlung mit den «Photoelectric Methods in Analytical Chemistry» auseinandergesetzt. Es sei an dieser Stelle auf das ausgezeichnete Literaturverzeichnis dieser Publikation hingewiesen.

MÜLLER kommt zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Aus dem Schrifttum ist zu entnehmen, daß das Interesse an photoelektrischen Methoden stark zugenommen hat.

2. Wissenschaftliche Spektralphotometer mit Monochromatoren usw. auf photoelektrischer Basis sind in bezug auf die Genauigkeit den visuellen Instrumenten überlegen, sind aber für die Praxis des Chemikers zu unständig und zu teuer.

3. Es wurde eine große Zahl einfacher Apparate gebaut und beschrieben, diese übertreffen bezüglich der Genauigkeit die visuellen Instrumente nicht.

4. Durch Einführung der photoelektrischen Kolorimetrie hat das Gebiet der kolorimetrischen Analyse einen starken Aufschwung erfahren.

5. Die Weiterentwicklung der lichtelektrischen Spektralphotometrie erfordert in Zukunft wohl ein engeres Zusammenarbeiten von Chemiker und Radioingenieur, damit jeder mit den Problemen des andern besser vertraut werde. Die Probleme und Aufgaben des Chemikers sind dem Radioingenieur nicht vertraut, und umgekehrt ist der Chemiker in den meisten Fällen nicht mit den Möglichkeiten der elektrischen Stromkreise, Umwandlungen und Schaltungen genügend familiär.

¹ R. MÜLLER, Photoelectric Methods in Analytical Chemistry, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 1—17 (1939).

Wenn wir uns heute mit der Anschaffung eines Spektralphotometers befassen, so ist die Auswahl auf dem europäischen Markt sehr klein. Die Firma *Adam Hilger*, London, baut einen Apparat, der als «*SPEKKER-Absorptiometer*» in den Handel kommt. Das *SPEKKER-Spektralphotometer* ist ein lichtelektrisches Blendenphotometer mit Nullanzeige. Es ist mit einem *Cambridge-Spot-Galvanometer* ausgerüstet. Als Lichtfilter für die gewöhnliche Lampe dienen fünf Gelatinefilter. Ich hatte Gelegenheit, mit diesem Apparat Messungen auszuführen. In bezug auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit ist er dem *Universal-Apparat* von *B. LANGE* sicher überlegen. Für die Messung sehr kleiner Konzentrationsunterschiede, wie z. B. bei der Analyse von Raffinal, stößt man allerdings auf Schwierigkeiten.

In den USA sind zurzeit eine größere Anzahl von Apparaten als «*Photoelectric Colorimeter*» oder «*Spectrophotometer*» auf dem Markt. Wir arbeiten seit etwa einem halben Jahr mit einem amerikanischen Spektralphotometer

Lumetron, Mod. 402 E,

das ich näher beschreiben möchte, da es alles übertrifft, was wir an solchen Apparaten bis heute in unseren Laboratorien benützt haben.

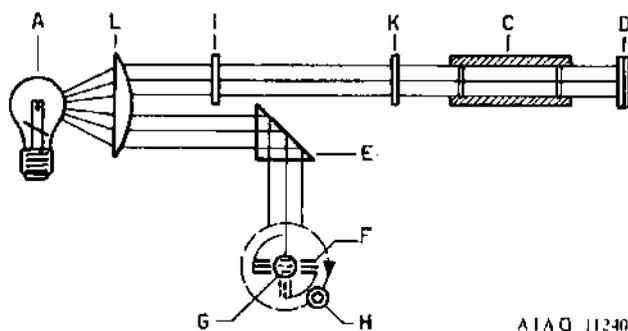


Abb. 2

A I A G 11240

Lumetron, Mod. 402 E; optisches System

A = Projektionslampe	D = Meßzelle
L = Linse	E = Prisma
I = Filter	F = Kompensationszelle
K = Zusatzfilterhalter	G = Grobeinstellung
C = Küvette	H = Feineinstellung

1. *Optisches System* (Abb. 2). Der Apparat ist mit einer 100-W-*Projektionslampe* ausgerüstet. Die Lichtstärke kann durch einen Widerstand in gewissen Grenzen reguliert werden. Das Licht wird durch eine Linse parallel gerichtet, passiert das Lichtfilter und geht nun einerseits durch die Küvette auf die Meßzelle, andererseits, von einem Spiegel oder Prisma reflektiert, auf die Kompensationszelle. Diese ist so montiert, daß sie um einen Winkel von 90° gedreht

werden kann. In der einen Position steht die Zelle waagrecht zum Lichtstrahl und empfängt das volle Licht, in der andern Position ist sie parallel zum Lichtstrahl so, daß dieser nicht auf das Photoelement wirken kann. Durch Drehen der Kompensationszelle kann das System in ein Gleichgewicht gebracht werden.

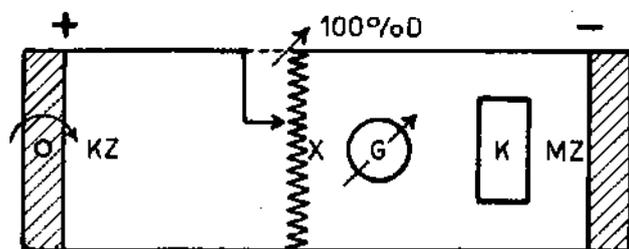


Abb. 3

A I A G 11241

Lumetron, Mod. 402 E

Vermutliche elektrische Schaltung der Photoelemente

KZ Kompensationszelle MZ Meßzelle

2. *Photoelektrisches System* (Abb. 3). Das photoelektrische System besteht aus zwei Photoelementen, einem Widerstand und einem Galvanometer. Die Photozellen befinden sich in einer Brückenschaltung (Strombrücke), so daß, wenn die Brücke abgeglichen ist, kein Strom fließt und das Galvanometer (G) Null anzeigt. Das elektrische Gleichgewicht der Brücke wird mittels eines Schleifdrahtwiderstandes bewerkstelligt. Eine mit dem Widerstand kombinierte Trommel ist in 100 Teilstriche geteilt. Die Stellung 100 entspricht 100% Durchlässigkeit. 0,5% können genau abgelesen, 0,25% noch gut geschätzt werden. Gegen Stromschwankungen im Lichtnetz ist das Lumetron unempfindlich, weil die Verwendung monochromatischer Filter den Einfluß der Fadentemperatur bzw. der spektralen Verteilung in der Lichtquelle aufhebt.

3. *Lichtfilter* (Tab. 1). Das Lumetron-Spektralphotometer ist mit sechzehn monochromatischen Lichtfiltern ausgerüstet. Diese Filter bestehen aus zwei und mehreren gefärbten Glasscheiben. Diese Filter sind imstande, Wellenbänder von 10–30 m μ auszublenden. Damit kann praktisch mit monochromatischem Licht gearbeitet werden, was zur Erfüllung des *BEER*'schen Gesetzes sehr wichtig ist.

In vielen Fällen geben Lichtfilter mit breitem Wellenband flachere Eichkurven als solche mit schmalen Spektralbereich. Steile Eichkurven geben aber bekanntlich genauere Resultate als flache Kurven, da der gleiche Konzentrationsunterschied bei der steilen Kurve einem größeren Ablesebereich entspricht als bei der flachen Kurve.

T a b. 1
Zusammenstellung der Lichtfilter verschiedener
Spektralphotometer

Lumetron	PULFRICH	LANOE	SPERKER	KORTJUM
V 365				Abf.-P.
V 390				UG 2
B 420	S 43			BG 12
B 440	S 45		OB 1	GG 3
B 465		BG 5		GG 5
G 490	S 50	BG 7	OB 2	BG 5
Q 515	S 53	VG 9		BG 7
G 550	S 55	GG 11	OG 1	VO 9
A 575	S 57			OG 1
O 590	S 59		OY 2	OG 2
R 610	S 61			OG 5
R 620				RO 1
R 640		RG 2	OR 2	RG 2
R 660	S 66			
R 700	S 72			
R 730	S 75			

Bei spektralphotometrischen Mikroanalysen kommt es hauptsächlich darauf an, sehr kleine Konzentrationsunterschiede möglichst genau messen zu können. Bei der bereits erwähnten 11. Tagung unserer Arbeitsgemeinschaft habe ich dieses Thema in bezug auf Reinstmetalle behandelt. Der damals anwesende Prof. WEHRLI aus Basel hatte darauf hingewiesen, daß man bei extrem kleinen Konzentrationen in den UV-Banden messen sollte. Diese Forderung war mit den uns damals zur Verfügung stehenden Apparaten nicht realisierbar. Mit dem Lumetron kann diese Forderung restlos erfüllt werden. Eine Lösung entsprechend 0,001 % Si und eine solche ent-

sprechend 0,002 % Si wurden mit sämtlichen Lichtfiltern des Lumetrons durchgemessen. Die Resultate sind aus Abb. 4 ersichtlich. Der maximale Unterschied wurde mit Filter 390 erhalten und betrug 14 % Durchlässigkeit. Die gleichen Messungen, mit dem LANOE-Apparat ausgeführt, geben im besten Fall mit Blaufilter OB 5 einen Unterschied von 1 %.

Es liegen auch Ansätze vor, anstelle von Photoelementen Vakuum-Photozellen zu verwenden. Meistens wurden dieselben wegen der erforderlichen komplizierten Verstärkerschaltungen wieder aufgegeben. Wir selbst haben in dieser Richtung Versuche unternommen, ohne zu einem praktisch brauchbaren System zu gelangen.

In den USA finden wir zwar das COLEMAN-Photofluorometer, das mit einer Vakuumphotozelle arbeitet. Es dient hauptsächlich der Fluoreszenzmessung, welche für die Vitaminbestimmung wichtig ist.

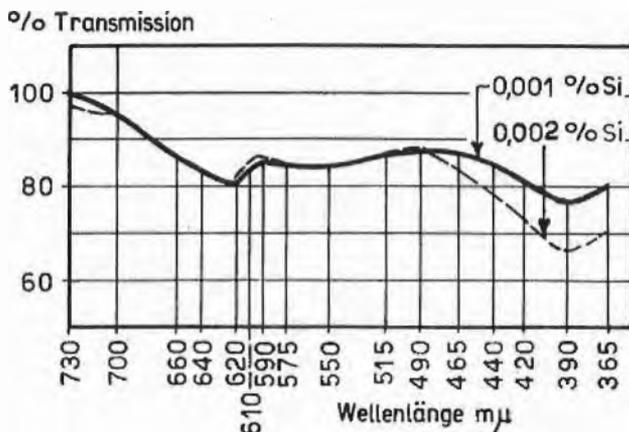
Neben der Photozelle und dem Photoelement gewinnen heute noch zwei weitere lichtelektrische Empfänger steigendes Interesse: der Elektronenvervielfacher, eine Photozelle mit Verstärkung durch Sekundäremission, und der Lichtzähler.

Ob der Einsatz in der Spektralphotometrie überhaupt sinnvoll sein wird, muß die Zukunft lehren.

Die Spektralphotometrie hat in den letzten zehn Jahren gewaltige Fortschritte gemacht. Sie eignet sich vorzüglich als arbeitssparende Methode, zur Ausführung chemischer Serienanalysen von Rohstoffen, Zwischenprodukten, Fabrikaten, Metallen und Legierungen. Sie hat in dieser Richtung viele praktische Anwendungen gefunden. Im modernen Aluminiumhüttenlaboratorium ist sie neben der Emissions-Spektrographie das wichtigste chemisch-physikalische Verfahren. Sie eignet sich vorzüglich für Mikroanalysen. Andererseits tritt sie anstelle der Emissionsspektrographie, wenn deren Erfassungsgrenze nach oben erreicht ist, z. B. bei

- Si-Gehalten über 1 %
- Fe-Gehalten über 1 %
- Cu-Gehalten über 0,5 %
- Mn-Gehalten über 1,5 %
- Ni-Gehalten über 2 %
- Cr-Gehalten über 0,3 %

Bei Zn ist die Grenze schon bei etwa 1 % erreicht. Hier kann die Spektralphotometrie nicht einspringen. Auch sie ist, wie die Emissionsspektrographie, keine Universalmethode. In diesem Fall bedienen wir uns der Polarographie. Grundsätzlich ist es ja einerlei, ob wir spektrographisch, spektralphotometrisch oder polarographisch arbeiten; ausschlaggebend ist der Gewinn an Zeit und Material und die dabei noch erzielbare Genauigkeit.



ALAG 11242

A b b. 4

Lumetron, Mod. 402 F.

Si-Bestimmung in Raffinal; Schichtdicke 50 nm