

41. Roberto INTONTI. — Prime applicazioni analitiche della « larghezza effettiva » di una linea.

Riassunto. — Si riportano i risultati di una serie di esperienze preliminari dirette a conoscere fino a che punto la « larghezza effettiva » di una linea possa utilizzarsi per la misura della intensità e per determinazioni analitiche.

Il gradiente d'intensità si è realizzato secondo la legge delle distanze utilizzando una sorgente luminosa costituita da una lampada a mercurio costante e puntiforme, spostabile lungo un banco ottico graduato in millimetri; le variazioni d'intensità di una linea del mercurio furono misurate direttamente mediante il *Lichteletrometer*. Nelle stesse condizioni sperimentali furono presi una serie di spettri su due tipi di emulsioni fotografiche. I diagrammi — larghezze effettive su log. delle intensità — hanno andamento rettilineo a partire dall'annerimento 1 e per valori così elevati da potersi difficilmente misurare con il metodo abituale.

Per le ricerche analitiche si è utilizzato una serie di elettrodi tarati di alluminio a concentrazioni note in silicio e magnesio; i diagrammi analitici — larghezze effettive su log. delle concentrazioni — hanno andamento praticamente rettilineo.

Ulteriori esperienze saranno eseguite per convalidare questi primi risultati.

Résumé. — On rapporte les résultats d'une série d'expériences préliminaires ayant le but de connaître jusqu'à quel point la « largeur effective » d'une ligne peut être utilisée pour la mesure de l'intensité et pour des déterminations analytiques.

On a utilisé une source lumineuse constituée par une lampe à mercure constante et punctiforme qui peut être déplacée le long d'un banc optique gradué en millimètres de façon à connaître avec une précision suffisante la distance de la fente du spectrographe; les intensités relatives ont été mesurées directement avec le « *Lichteletrometer* ». Dans les mêmes conditions expérimentales on a pris une série de spectres avec deux types d'émulsions. Les diagrammes « largeur effective contre log. des intensités » ont une allure rectiligne à partir du noircissement 1 et pour des valeurs si hautes, qu'elles peuvent être difficilement mesurées avec la méthode habituelle.

Pour les applications analytiques on a utilisé une série d'électrodes gradués d'un alliage d'aluminium avec concentrations connues de silicium

et de magnésium; les diagrammes analytique « largeur effective contre log. des concentrations » ont une allure rectiligne.

Des expériences ultérieures seront faites pour confirmer ces premiers résultats.

Summary. — The results of a series of preliminary experiments are given in order to show how far the « effective widths » of spectral lines are suited for the determination of intensities and concentrations.

The intensities were varied according to the inverse square law, putting a constant pointlike light-source (mercury lamp) on the optical bench in front of the spectrograph (Zeiss Q. 24), and varying the distances which could be read on a scale on the bench. The variation in intensity of a Hg-line was first directly measured with the « Lichteletrometer ». Then the photographs were taken, the conditions remaining strictly unchanged. Plotting effective width against log intensity straight lines are obtained from density one to higher densities, even when these were no longer measurable by ordinary methods.

For the application of the method to the analysis, a series of Al-standard electrodes with known contents of Si and Mg were used. The analytical curves, effective width against log concentration, also proved rectilinear.

The experiments will be continued to confirm these preliminary results.

Zusammenfassung. — Es werden die Ergebnissse einer Reihe von Experimenten vorgelegt, die zunächst nur vorläufigen Charakter haben und feststellen sollten, wie weit sich effektive Breiten der Spektrallinien für Intensitäts- und Konzentrationsbestimmung eignen.

Die Intensitätsänderungen erfolgten nach dem Abstandsgesetz. Hierzu wurde eine konstante, punktförmige Lichtquelle (Quecksilberlampe) in messbarer Weise auf der optischen Bank vor dem Spalt des Spektrographen (Zeiss Qu 24) verschoben, und die Intensitätsänderungen einer Quecksilberlinie zunächst mit dem « Lichteletrometer » direkt gemessen. Die photographischen Aufnahmen erfolgten mit der gleichen Apparatur und unter gleichen Bedingungen. Die Eichkurven, effektive Breiten zu log Intensität, verlaufen von der Schwärzung 1 an geradlinig, auch noch bei den höchsten Schwärzungen, die nach den gewöhnlichen Verfahren messbar kaum mehr erfasst werden können.

Für die analytischen Untersuchungen wurde eine Reihe geeichter Elektroden von Al-Legierungen mit bekannten Gehalten an Si und Mg

verwendet. Die Analysenkurven, effektive Breiten zu log Konzentration, verlaufen ebenfalls praktisch geradlinig.

Die Versuche werden fortgesetzt, um die bereits vorliegenden Ergebnisse noch weiterhin zu bestätigen.

Per valutare fino a che punto la « larghezza effettiva » di una linea così come è stata definita da J. JUNKES e E. W. SALPETER (¹⁻²) potesse utilizzarsi per la misura della intensità e per determinazioni analitiche sono state eseguite esperienze preliminari che qui vengono illustrate e di cui si riportano i risultati.

MISURA DELLA INTENSITÀ.

Una sorgente luminosa costituita da una lampada a mercurio di comune dotazione dello spettrofotometro BEKMAN D. U., resa costante e puntiforme e montata su apposito sostegno, si è adattata sul banco ottico graduato in millimetri dello spettrografo Q. 24 Zeiss; nessuna lente intermedia e nessun vetro smerigliato è stato interposto tra la sorgente luminosa e la fenditura dello spettrografo; per le misure è risultato conveniente impiegare una fenditura alta circa mm 1,2 e larga 5 μ . La distanza della sorgente dalla fenditura inizialmente di 5 cm si è portata gradualmente fino a 22 cm; la cassetta del Q. 24 è stata sostituita con l'adattore del Lichteletrometer (²), un recente dispositivo che consente la misura diretta ed integrale delle intensità, e si sono misurate le intensità della linea 4358 del mercurio alle varie distanze; si è scelto arbitrariamente uno di questi valori come unità e si sono calcolate le intensità relative corrispondenti alle diverse distanze. Successivamente si è sostituito l'adattore del « Lichteletrometer » con la cassetta del Q 24 ed, in condizioni del tutto identiche, si sono presi una serie di spettri del mercurio con due tipi di lastra: Ferrania ultra contrasto orto e Ilford T.F.H.T.. La « larghezza effettiva » della linea 4358 del mercurio è stata misurata mediante il fotometro per linee spettrali Zeiss tipo normale, la cui fenditura della fotocella con facile modifica, si può aprire fino a circa 5 mm, conservando la lettura una precisione del centesimo di millimetro. Si è assunto come « larghezza fondamentale » (Grundbreite) il valore di mm 0,10 cui corrispondeva nella zona non impressionata della lastra, una deviazione galvanometrica di 320 divisioni che si può chiamare « deviazione normale »; indi si è portato sulla fotocella la linea

4358 e si è misurata la « larghezza effettiva » cioè la « minima apertura della fenditura della fotocella occorrente per ottenere una deviazione galvanometrica uguale alla deviazione normale ».

Nelle tabelle 1 e 2 — che si riferiscono rispettivamente alle lastre Ferrania e Ilford — sono riportate: le distanze (d) in cm della sorgente dalla fenditura; le intensità relative della linea 4358 secondo le letture del Lichteletrometer, le intensità relative della linea 4358 calcolate dalle distanze della sorgente dalla fenditura; le « larghezze effettive » in mm 0,01 ed infine le densità della linea 4358 cioè i $\log \frac{A_0}{A}$ dove A_0 ed A indicano rispettivamente le minime deviazioni galvanometriche in

TABELLA 1 - Int. rel. della Hg. 4358 Lastra Ferrania u. c. o.
Larghezza fondamentale mm 0,10

d cm.	Int. rel. secondo le letture del Lichteletrometer	Int. rel. calcolate dalle distanze: sorgente-fenditura	Larghezze effettive in mm. 0,01	$D = \log \frac{A_0}{A}$
5	3,03	3,24	463	2
6	2,25	2,25	417	1,91
7	1,67	1,65	367	1,79
8	1,28	1,26	322	1,69
9	1,00	1,00	265	1,62
10	0,79	0,81	222	1,55
12	0,53	0,56	148	1,36
14	0,38	0,41	99	1,13
16	0,28	0,31	66	0,88
18	0,22	0,25	42	0,69
20	0,17	0,20	31	0,52
22	0,13	0,16	23	0,41

TABELLA 2 - Int. Rel. della Hg. 4.358. Lastra Ilford T.F.H.T.
Larghezza fondamentale mm 0,10

d cm.	Int. rel. secondo le letture del Lichteletrometer	Int. rel. calcolate dalle distanze: sorgente-fenditura	Larghezze effettive in mm. 0,01	$D = \log \frac{A_0}{A}$
9	1,51	1,49	467	1,92
10	1,21	1,21	426	1,87
11	1,00	1,00	394	1,84
12	0,83	0,84	361	1,79
13	0,71	0,71	326	1,74
14	0,60	0,61	298	1,71
16	0,44	0,47	237	1,62
18	0,35	0,37	181	1,54
20	0,28	0,30	146	1,44
22	0,22	0,25	119	1,28
24	0,19	0,21	89	1,13
26	0,15	0,18	68	0,93

corrispondenza della zona non impressionata e della linea. I relativi diagrammi (Fig. 1 e 2) sono stati tracciati assumendo come ascisse le intensità relative secondo le letture del Lichteletrometer e come ordinate

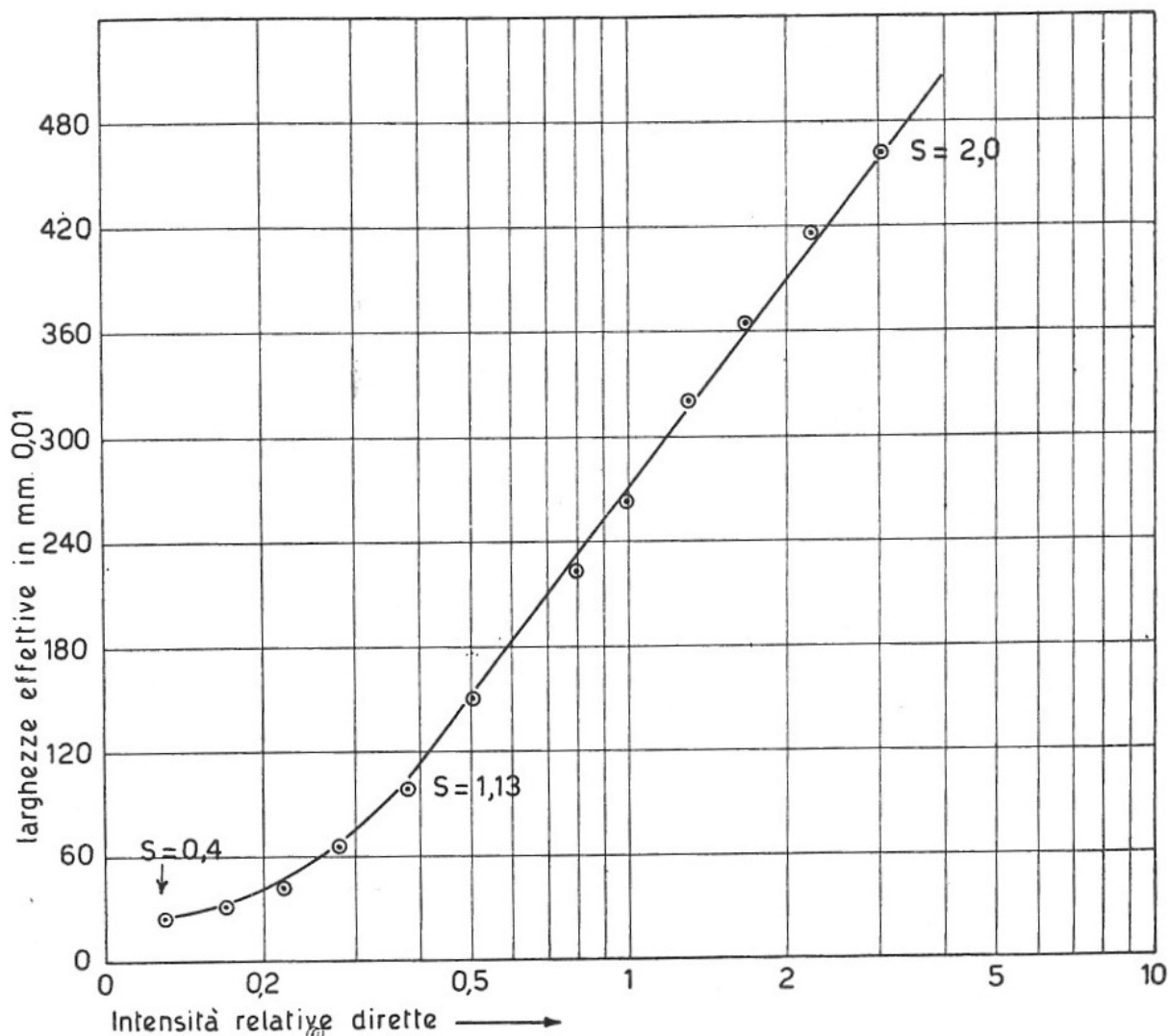


Fig. 1. - Larghezza effettiva della riga Hg 4358 in funzione della intensità (lastra Ferrania u.c.o.)

le « larghezze effettive »; si sono ottenuti diagrammi praticamente rettilinei per valori di densità da 1 a 2, cioè anche per valori così elevati da non potersi misurare mediante le deviazioni galvanometriche e cadenti nel tratto curvo della linea sensitometrica. E' appunto nella possibilità di utilizzare elevati annerimenti e quindi determinare alte concentrazioni che risiede la caratteristica della misura della intensità mediante la « larghezza effettiva ».

DOSAGGIO DEL SI NELL'AL.

Si è passato poi ad applicare il metodo al dosaggio del Silicio nell'Alluminio, utilizzando una serie di elettrodi tarati con percentuali cre-

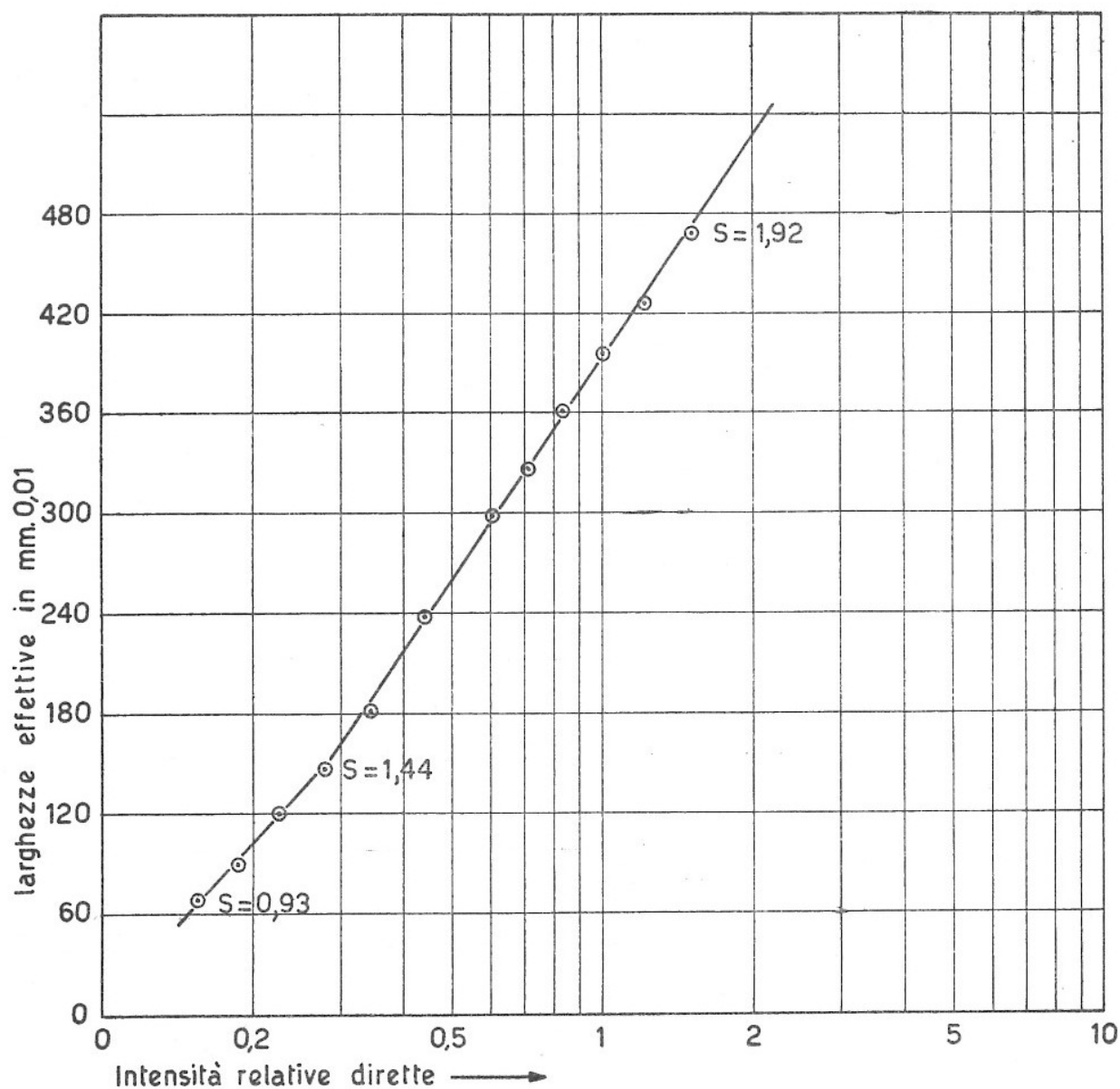


Fig. 2 - Larghezza effettiva della riga Hg 4358 in funzione della intensità (lastra Ilford - TFHT)

scenti da 0,4 a 12, in attesa di sperimentare concentrazioni più elevate allorchè si avranno disponibili i campioni.

Si riassumono le condizioni di lavoro:

- Spettrografo Q 24 Zeiss, cm 6×24 ;
- Feussner in emissione; tensione 12.000 volt; capacità 6000 cm.; induttanza 770.000 cm;
- Elettrodi cilindrici; diametro 3 mm; superficie piana cosiddetta normale; distanza 2 mm;
- Immagine intermedia per 3000 Å (95 - 368 - 255 mm.); diaframma n. 5 cioè rettangolare mm 3×9 ;

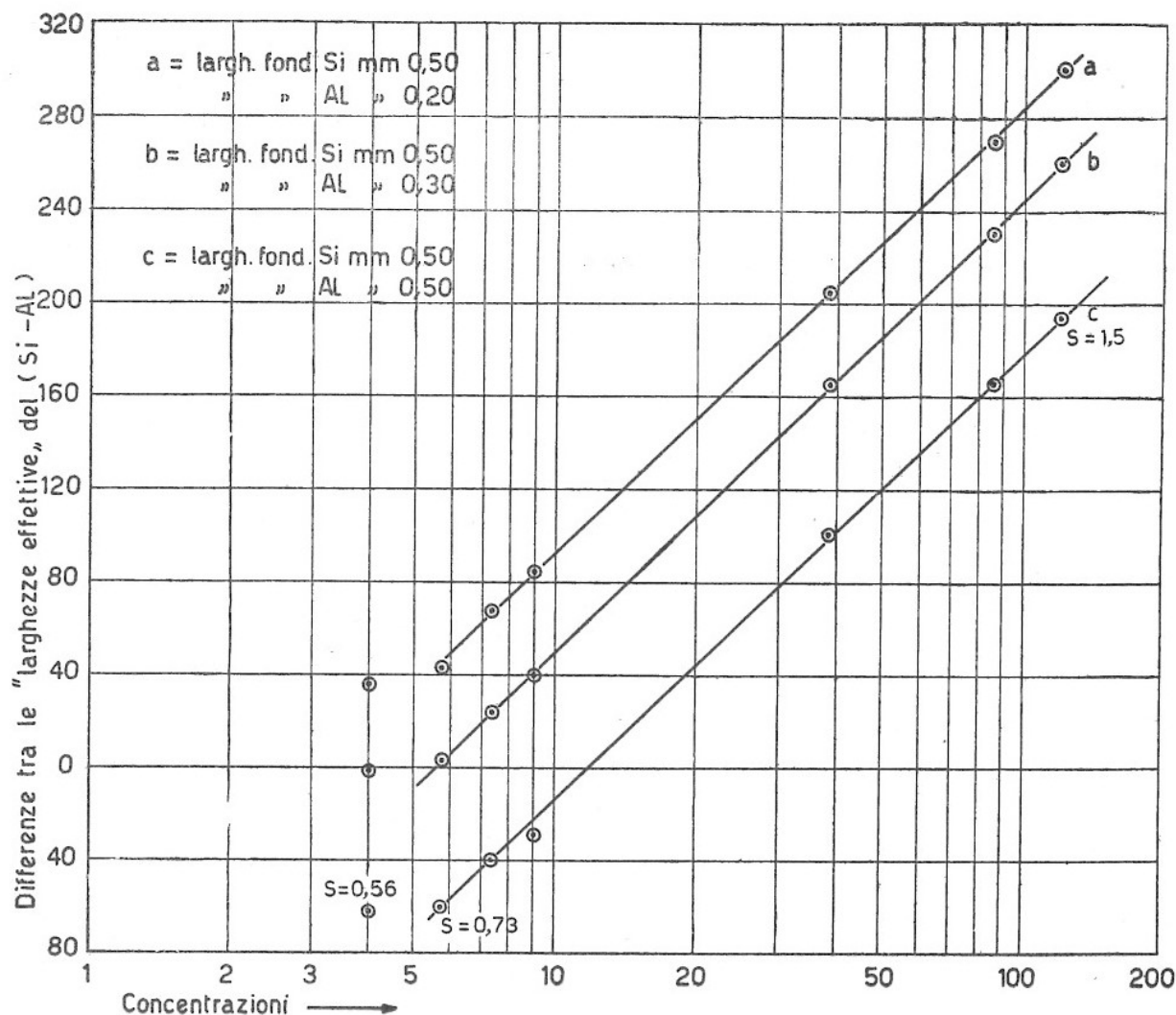


Fig. 3. - Dosaggio del Si nell'Al.

— Fenditura spettrografo 5μ ; prescintillamento 40 secondi; posa sei minuti; sviluppo 6 minuti a 20° ;

— Lastra Ferrania u.c.o. ed Ilford T.F.H.T.;

— Coppia analitica: Si 2881; Al 3054.

Per la misura delle « larghezze effettive » della linea del Si si è usata la « larghezza fondamentale » di mm 0,50 cui corrispondeva una deviazione normale di 570; per l'alluminio invece si sono impiegate a titolo sperimentale diverse « larghezze fondamentali » cioè mm 0,20 0,30 e 0,50, cui corrispondevano rispettivamente nella zona non impressionata, deviazioni 214; 310, 368.

Nella tabella 3 sono riportate: le percentuali di silicio; le « larghezze effettive » espresse in mm 0,01 della coppia analitica; le differenze tra le larghezze effettive della linea del silicio e dell'alluminio.

Nei diagrammi della Fig. 3, tali differenze sono state riportate in ordinate.

TABELLA 3 - Dosaggio del Si nell'Al.

Prove	Larghezze effettive in mm. 0,01				Differenze tra le larghezze effettive		
1	2	3	4	5	2-3	2-4	2-5
Si %	Largh. fond. mm. 0,50 Dev. Norm. 570 Linea Si 2881	20 214 Al 3054	30 310 Al 3054	50 568 Al 3054	Si-Al	Si-Al	Si-Al
0,4	138	100	139	200	38	—1	— 62
0,57	158	115	155	218	43	3	— 60
0,73	176	108	150	216	68	26	— 40
0,90	208	123	168	237	85	40	— 29
3,85	298	93	133	198	205	165	+ 100
8,60	354	85	124	188	269	230	+ 166
12,0	392	91	132	198	301	260	+ 194

Si ottengono andamenti rettilinei da 0,57 al 12% e si vede che il valore della « larghezza fondamentale » non è critica.

Allo scopo di dare una indicazione obiettiva del flusso di luce con cui si è lavorato cioè del flusso che passa attraverso la « larghezza fondamentale » quando su questa è proiettata la zona non impressionata della lastra — che è poi uguale al flusso che passa attraverso le « larghezze effettive » quando su queste è proiettata la linea analitica del silicio alle diverse concentrazioni — è sembrato utile tracciare — sia pure utilizzando lo stesso fotometro per linee spettrali non disponendo di un apparecchio registratore — i profili della linea analitica del silicio alle diverse concentrazioni; le ascisse della fig. 4 rappresentano le distanze in mm 0,01, e le ordinate le deviazioni galvanometriche ottenute con mm 0,10 di fenditura della fotocella. In questa figura sono anche riportate — in linee tratteggiate — le larghezze reali sulla lastra della linea analitica del silicio corrispondenti alle « larghezze effettive » riportate nel diagramma analitico ed ottenute dividendo i valori delle « larghezze effettive » per l'ingrandimento del fotometro cioè per 30. Si vede che si misura l'effetto sulla fotocella della quantità di luce contenuta tra i due bordi della larghezza effettiva, tra l'annerimento infinito — cui

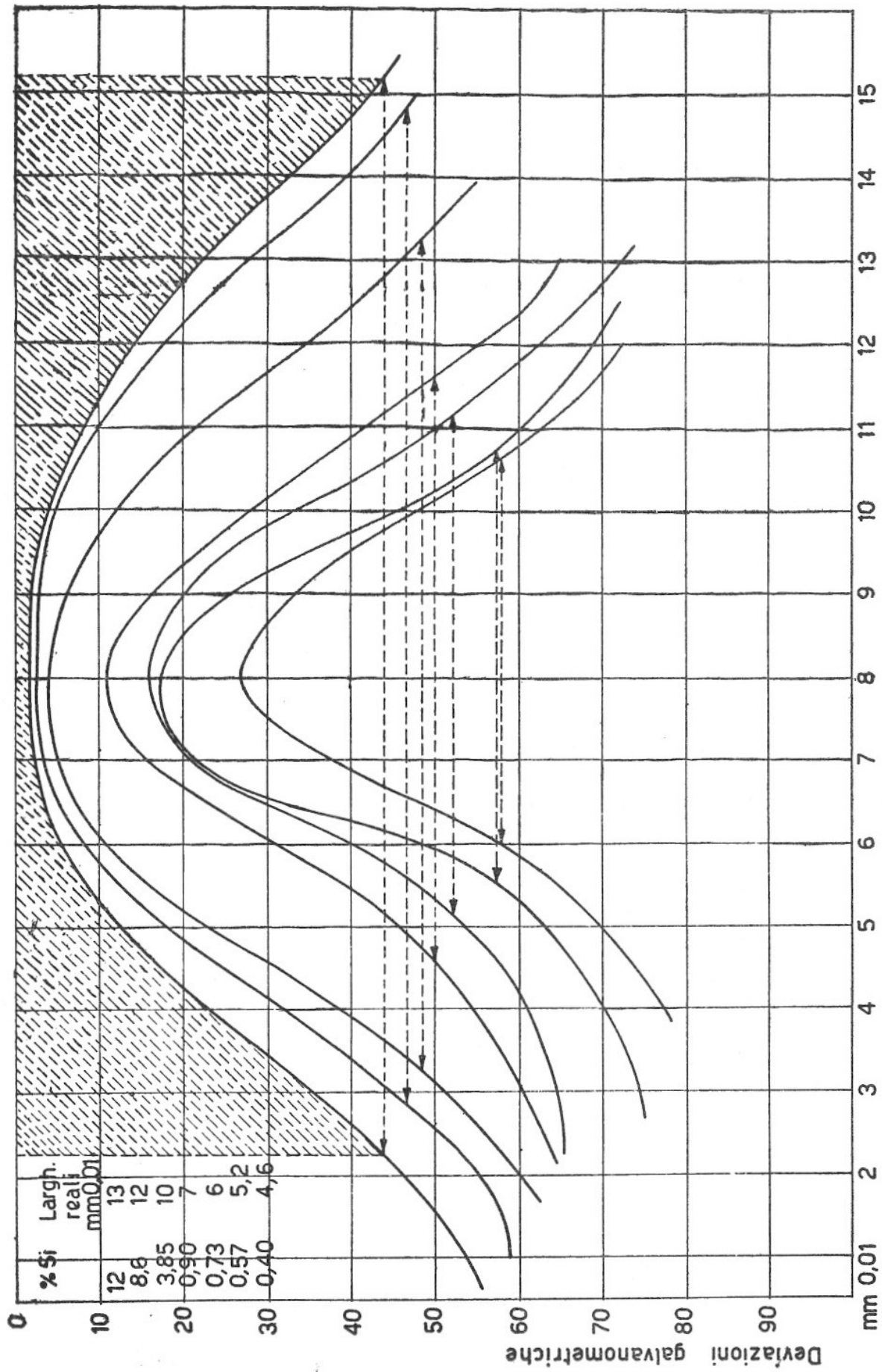


Fig. 4. - Profili della linea Si 2384 a diverse concentrazioni. (Fenditura della fotocella del fotometro mm 0,10).

corrisponde una deviazione galvanometrica zero — e tra il rispettivo profilo compreso fra questi due bordi (vedi zona tratteggiata della fig. 4). Se i profili non fossero affetti da imperfezioni, le superfici di tali zone dovrebbero risultare uguali fra loro perchè tutte danno luogo allo stesso « effetto » sulla fotocella cioè alla stessa deviazione galvanometrica; in realtà ritagliando dette superfici e pesando si sono avuti, a partire dalla concentrazione del 12%, i seguenti valori in mg: 675; 707; 683; 644; 639; 600; 634; gli scarti massimi dal valore medio 655 sono $\pm 8\%$. E' evidente che per linee molto deboli cioè per basse concentrazioni, il diagramma analitico si allontani dall'andamento rettilineo.

SCelta DELLA « LARGHEZZA FONDAMENTALE ».

Sperimentalmente si è constatato che con fenditura di spettrografo di 5μ , con uno spettrografo per cui il rapporto: grandezza fenditura - grandezza immagine sia uno a uno come si verifica per il Q 24, con un fotometro che ingrandisca 30 volte, convenga usare « larghezze fondamentali » da mm 0,30 a 0,50. Un primo orientamento del rapporto tra « larghezza fondamentale » e larghezza dell'immagine geometrica della fenditura, si può avere raddoppiando o triplicando il prodotto della larghezza della fenditura (F) dello spettrografo espressa in μ per l'ingrandimento (Ig) del fotometro; cioè:

$$F \cdot Ig \cdot 2 \qquad \text{oppure} \quad F \cdot Ig \cdot 3$$

che nel caso che si considera, diventano:

$$5 \cdot 30 \cdot 2 = \text{mm } 0,30 \qquad \text{oppure} \qquad 5 \cdot 30 \cdot 3 = \text{mm } 0,45$$

Per quanto teoricamente sia desiderabile usare la stessa « larghezza fondamentale » per la misura della intensità della linea dell'elemento base e della linea dell'elemento da determinare, tuttavia in considerazione che l'intensità della linea dell'elemento base è pressochè costante e che quella dell'elemento da determinare per le basse concentrazioni è debole, è riuscito conveniente in base alle esperienze finora eseguite, usare larghezze fondamentali diverse.

Si potrebbe con maggior rigore scegliere la « larghezza fondamentale » in base alle seguenti considerazioni che valgono però specialmente per le alte concentrazioni: tracciare il profilo della linea analitica del silicio nello spettro dove la concentrazione è maggiore; leggere sul profilo la distanza in mm. 0,01 tra i due punti cui corrisponde la massima variazione di annerimento in funzione della larghezza (cioè i punti per i quali la derivata seconda si annulla); moltiplicare questo valore per l'in-

grandimento del fotometro; aprire la fenditura della fotocella a tale valore e leggere sulla scala la minima deviazione che si ha allorchè si porta sulla fenditura la linea del silicio; portare poi sulla fotocella una zona non impressionata della lastra e stringere la fenditura fino a leggere la stessa deviazione; la larghezza della fenditura della fotocella così ricavata espressa in mm 0,01 può essere utilizzata come « larghezza fondamentale. Così nel caso analitico considerato: si traccia il profilo della linea analitica del silicio alla concentrazione del 12% e si misura la distanza fra i punti anzidetti che sia ad es. circa mm 0,10; dato che l'ingrandimento del fotometro è 30, si apre la fenditura a mm 3; sia 400 la deviazione minima che si legge allorchè su tale fenditura si porta la linea del silicio; si porta poi sulla stessa fenditura una zona non impressionata e supponiamo che occorra stringere a mm 0,50 per ottenere la deviazione 400; il valore mm 0,50 è la « larghezza fondamentale ».

DOSAGGIO DEL MG NELL'AL.

Condizioni di lavoro come quelle per il silicio. Posa 4 minuti.

Coppia analitica: Mg 2779; Al 3054.

Larghezza fondamentale per il Mg e l'Al mm 0,25; deviazione normale rispettivamente 318 e 323.

Nella tabella 4 sono riportate le « larghezze effettive ».

TABELLA 4 - Dosaggio del Mg nell'Al.

Prove	Larghezze effettive in mm. 0,01		Differenze tra le larghezze effettive
1	2	3	2-3
Mg ‰	Largh. fond. 25 Dev. norm. 318 Linea Mg. 2779	25 323 Al 3054	Mg-Al
0,5	56	94	— 38
0,6	57	90	— 33
0,73	65	92	— 27
1,00	74	92	— 18
2,50	108	99	+ 9
6,73	140	72	+ 68

Il diagramma analitico (fig. 5 curva a), ottenuto al solito assumendo i log. delle concentrazioni come ascisse e le differenze delle larghezze effettive come ordinate, è rettilineo nell'intervallo 0,5 - 2,50%.

E' stato facile constatare che il mancato andamento rettilineo per elevate concentrazioni è dovuto all'azione che il magnesio esercita sulla linea 3054 diminuendone la intensità; il diagramma analitico (fig. 5 curva b) ottenuto assumendo come ordinate soltanto le « larghezze ef-

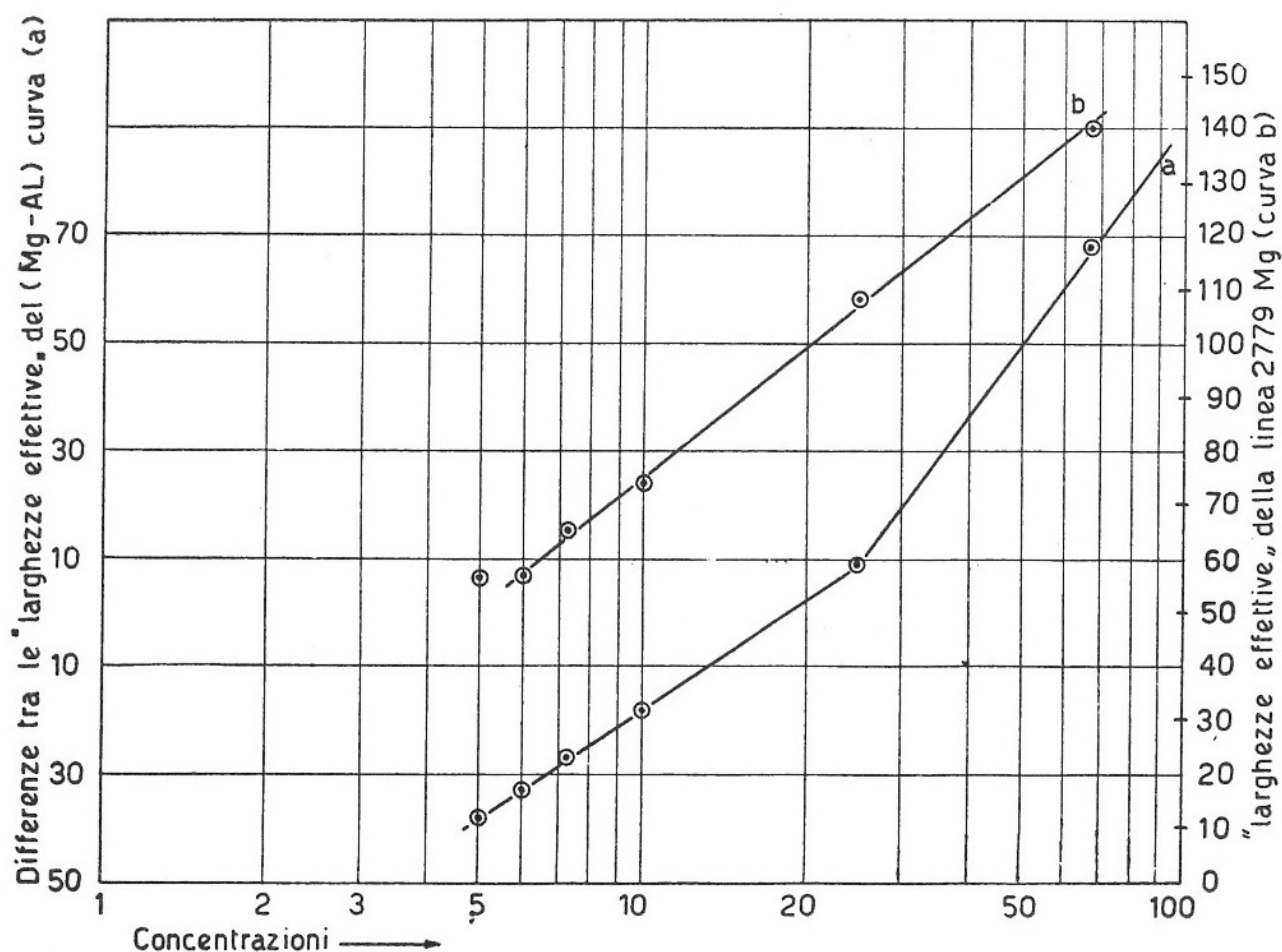


Fig. 5. - Dosaggio del Mg nell'Al.

fettive » della linea 2779 del Mg anzichè le differenze tra le « larghezze effettive » della linea 2779 del Mg e della linea 3054 del Mg, è rettilineo da 0,5 a 6,73%.

Questi primi risultati dovranno essere convalidati da una più estesa ed approfondita sperimentazione che si spera sia anche eseguita da altri ricercatori; per conto nostro si ha in animo di proseguire le indagini allorchè si avranno maggiori disponibilità di campioni e di estenderla anche alle soluzioni; il lavoro sarà facilitato allorchè si potrà disporre del fotometro descritto da JUNKES e SALPETER, che rende la misura della « larghezza effettiva » agevole come quella dell'annerimento.

Si ringraziano i Rev. Padri JUNKES e SALPETER per i consigli ricevuti ed il Dr. RICCARDO MONACELLI che ha collaborato per la parte sperimentale.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) JUNKES J. e SALPETER E. W. - Spettrochimica Acta, 7: 160 (1955).
- (2) Präzisionsmessgeräte - R. S. V. München 13 - Moosachertst 19.