No. 2440 - 20 SEPTEMBER 1952 - 48e JAARGANG - No. 38

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

Symposium over Vlamfotometrie

gehouden op 26 Mei 1951 te Utrecht

door de Nederlandse Vereniging voor Klinische Chemie

INHOUD

	Bladz.
Dr. J. A. Smit, Physische fundamenten der vlamfotometrie.	697
Drs. C. Th. J. Alkemade, Vlam en verstuiver.	699
Dr. J. Smit, Spectrale apparatuur, foto-detectie en intensiteitsmeting.	703
Dr. Th. Strengers en mejuffrouw E. A. M. Klinkenbergh, Ervaringen met de Beckman-vlamfotometer.	705
Drs. A. F. Willebrands Jr., Ervaringen met een eigen vlamfotometer.	708
Drs. H. J. Peters, Ervaringen met de vlamfotometer volgens Lange.	710
Personalia.	711
Verenigingsnieuws.	711
Mededelingen van het Secretariaat. — Secties. — Chemische Kringen.	
Ingezonden.	711
Aangeboden betrekkingen	712
Verbetering.	712
Agenda van vergaderingen	712

Physische Fundamenten der vlamfotometrie

door J. A. Smit.

536.46 : 535.24

In this introductory survey the principle and the general scheme of the flame photometer is described: sprayer, burner, evaporation of the haze drops in the flame, thermal dissociation of the salt molecules and subsequent excitation of the metal atoms, selection of the radiation by spectral apparatus or filter, and measurement by phototube or barrier layer cell. Possible sources of error: insufficient dissociation of the molecules, or too much ionization of the atoms; both can be influenced by means of the flame temperature.

I. *Het algemene schema van een vlamfotometer.*

Stel dat *gegeven* is een oplossing waarin het totale gehalte aan chemisch gebonden Na vlamfotometrisch bepaald moet worden.

De oplossing wordt in het algemeen door middel van een *verstuiver* in de vlam gebracht. De luchtstraal in de verstuiver zuigt de oplossing naar binnen en blaast haar vervolgens uiteen tot kleine druppels. De aldus verkregen *nevel* gaat naar de *brander* en wordt daar, meestal in een speciale mengruimte, gemengd met het brandbare gas (lichtgas, propaan, acetyleen). Het mengsel verlaat de brander, vaak via een rooster, en passeert dan de eerste verbrandingszone (de blauwe kegelmantel). In deze zone, een zeer dunne laag, vindt de chemische reactie plaats waardoor de temperatuur van het doorstromende mengsel een paar duizend graden verhoogd wordt. Het hete gasmengsel beweegt dan verder opwaarts en vormt aldus de *vlam*. De *temperatuur* daalt aanvankelijk slechts weinig; aangezien ze bovendien vrijwel constant is over de diameter van de vlam mogen we spreken van *de* vlamtemperatuur. De temperatuur hangt af van de soort gas en de mengverhouding, doch vrijwel niet van de hoeveelheid en de uitstroomsnelheid dus niet van het brandertype en voorts bijna niet van het vloeistofgehalte van de nevel. Ze bedraagt bij een lichtgas-luchtvlam ca. 1800° C en bij een acetyleen-lucht-vlam ca. 2200° C, bij de gebruikelijke mengverhouding. Het doel van de hoge temperatuur is dat de neveldruppeltjes *verdampen*, de moleculen *dissociëren*, en de vrijgekomen Na-atomen *geëxciteerd* worden zodat ze gaan lichtgeven.

Uiteraard is het gunstig als de lichtsterkte constant is en groot, want dan is de meting nauwkeurig en gemakkelijk. Dit impliceert o.a. dat de vlam rustig moet branden, hetgeen bereikt kan worden door gelijkmatige toevoer en goede menging van gas en lucht; voorts moet de verstuiver gelijkmatig werken. Andere wensen aangaande de verstuiver zijn, dat per liter doorstromende lucht een zo groot mogelijke hoeveelheid vloeistof wordt meegenomen in de vorm van zò kleine druppeltjes dat ze kort boven de eerste verbrandingszone reeds geheel verdampt zijn. De vlamtemperatuur kiezen we bij voorkeur zo hoog dat de dissociatie bijna volledig en de excitatie krachtig is, doch niet zo hoog dat de Na-damp sterk ioniseert

Tabel I.

Mate van excitatie ($f_e(T)$).

	Golflengte (van de lijn)	Excitatie-energie (v. d. lijn)	Geëxciteerde fractie (behorend bij de lijn)		Ionisatie-energie (v. h. atoom)
			bij 1800°C	bij 2200°C	
Li	6708 Å	1,85 eV	$9.5 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	5.40 eV
Na	5890/96	2.10	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$1.5^{5}10^{-4}$	5.14
K	7665/99	1,61	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$1.5^{5}10^{-3}$	4.34
K	4044/47	3,06	$1.07 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	4.34
Mg	2852	4,35	$7.9 \cdot 10^{-11}$	$4.2 \cdot 10^{-9}$	7.64
Ca	4227	2,93	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$	6.11

want Na^+-ionen geven in een vlam geen licht (evenmin als bijv. Ne-atomen).

Nu moet het verkregen licht, in ons voorbeeld het gele Na-licht, nog gemeten worden. Daartoe moet het eerst afgezonderd worden uit de totale straling van het beschouwde gebied van de vlam (boven de verbrandingszone). Zo mogelijk zal men dat doen met een *filter*, en anders met een prisma-*monochromator*. Voordelen van filters zijn: ze zijn compact en relatief goedkoop en ze hebben een groot bruikbaar oppervlak, veel groter dan de spleet van een monochromator. Het doorgelaten spectraalgebied is evenwel ook vrij groot; het zal dus behalve de te meten Na-golflengte ook nabijgelegen golflengten van andere metalen kunnen bevatten benevens een vrij breed gedeelte van de „continue achtergrond" van het vlamspectrum. Voor het geval dat het spectrum veel lijnen bevat en/of de te meten lijn zwak is (m.a.w. weinig concurrentie van het continuüm verdraagt), verdient dus de monochromator de voorkeur. Bij gebruik van een filter is de doorgelaten lichtsterkte veelal groot genoeg om gemeten te worden met een *sperlaagfotocel* (seleencel) en galvanometer. Bij een monochromator is in het algemeen het gebruik van een vacuum- of met gas gevulde *fotocel* met versterker resp. een multiplicatorcel noodzakelijk. Op de voordelen van compensatiemethodes en van het gebruik van een inwendige standaard zullen wij thans niet ingaan, evenmin als op de *ijking* van de apparatuur en op de vorm en constantheid van de ijkkromme.

II. *De evenwichten in de vlam.*

De hoeveelheid geel Na-licht, per sec geproduceerd in een cm^3 in de vlam, is evenredig met het daar aanwezige aantal der geëxciteerde Na-atomen die in staat zijn het gele licht uit te zenden. Dit aantal Na^*-atomen bedraagt slechts een kleine fractie van het totale aantal vrije Na-atomen in de cm^3.

Tabel I toont dat de fractie minder klein wordt naarmate de vlamtemperatuur hoger is. Het genoemde totale aantal vrije Na-atomen kan geringer zijn dan men op grond van de toevoer zou verwachten:

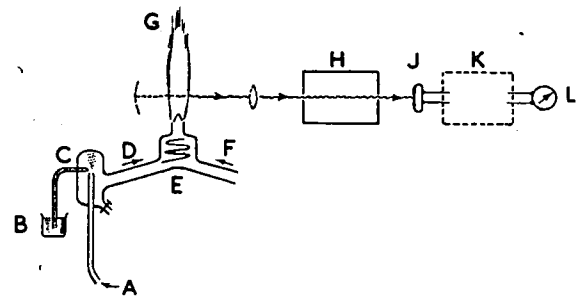

Fig. 1.

Algemene schematische voorstelling van een vlamfotometer.

A: Perslucht.
B: Oplossing.
C: Verstuiver.
D: Nevel.
E: Brander met mengruimte.
F: Gas.
G: Vlam.
H: Filter of monochromator.
J: Cel.
K: (eventueel) Versterker.
L: Galvanometer.

1e. wegens onvoldoende dissociatie der ingebrachte verbindingen of door associatie met atomen uit het vlamgas,

2e. wegens ionisatie.

Zowel de dissociatiegraad als de ionisatiegraad nemen sterk toe met de temperatuur; in tegenstelling tot de excitatie hangen ze bovendien af van de concentraties der deeltjes, zoals aangegeven in tabel II.

Bij de bij vlamfotometrie gebruikelijke concentraties, bijv. 10^{12} à 10^{13} per cm^3, is in een acetyleenvlam (2200° C) de natriumdamp (ionisatie-energie 5.14 eV) nog niet sterk geïoniseerd, doch kaliumdamp (4.34 eV) reeds wèl, terwijl daarentegen in een lichtgasvlam (1800° C) de kalium-ionisatie nog gering is. Nadere numerieke gegevens vindt men o.m. in een publicatie van *J. A. Smit* en *A. J. H. Vendrik* (Physica 14, 505, 1948) en in het proefschrift van *A. J. H. Vendrik* (Utrecht, 1949). Het voornaamste bezwaar van onvoldoende dissociatie en van sterke ionisatie is, dat bijmengsels de dissociatie- en vooral de ionisatiegraad kunnen beïnvloeden; bij de vlam-

Tabel II.

Voorbeelden van evenwichten in de vlam.

Dissociatie: $NaCl\ (+3.6\ eV) \rightleftarrows Na + Cl, \quad \frac{\text{conc. Na} \times \text{conc. Cl}}{\text{conc. NaCl}} = f_d(T)$

Excitatie : $Na\ (+2.1\ eV) \rightleftarrows Na^*, \quad \frac{\text{conc. Na}^*}{\text{conc. Na}} = f_e(T)$

Ionisatie : $Na\ (+5.1\ eV) \rightleftarrows Na^+ + e^-, \quad \frac{\text{conc. Na}^+ \times \text{conc.e}^-}{\text{conc. Na}} = f_i(T)$

Hierin zijn $f_d(T)$ en $f_e(T)$ en $f_i(T)$ bekende functies van de temperatuur.

fotometrie wordt dan de geldigheid der ijkkrommen in gevaar gebracht.

Uit tabel I blijkt voorts dat bij Mg tengevolge van de grote excitatie-energie de geëxciteerde fractie (en daarmee de sterkte der spectraallijn) bij 2200° C nog uiterst gering is; voor Mg is de acetyleen-lucht-vlam dus eigenlijk niet heet genoeg. De ionisatie-energie van Mg is eveneens groot, zodat temperatuursverhoging niet direct een hinderlijke ionisatie zou geven. Een analoge situatie vinden we bij vele andere elementen, bijv. bij Zn. In zulke gevallen zal een electrische ontlading of misschien een speciaal hete vlam beter voldoen als lichtbron.

Discussie.

Ir. Th. Hekker: In tabel I wordt Ba niet genoemd. Is dit element wel geschikt om vlamfotometrisch bepaald te worden?

Dr. J. A. Smit: In de gebruikelijke vlammen ontstaat BaO. Daardoor wordt de atoomlijn verzwakt, maar nu kan de sterkte der molecuulbanden dienen als criterium voor het Ba-gehalte. Ditzelfde geldt bij Sr en Ca.

Overigens werd de discussie uitgesteld tot na de volgende voordrachten, aangezien deze over dezelfde onderwerpen handelen.

Vlam en Verstuiver

door C. Th. J. Alkemade.

536.46 : 535.24

A general characterization of flames and atomizers with regard to their appliance in flame-photometry is given. Particularly, the effects of ionization and self-absorption in flames are discussed.

A. Vlam.

1. *Algemene eisen aan de lichtbron gesteld in de spectrochemie.*

In de inleiding is reeds het doel van de vlam in de spectro-chemie aangegeven. Alhoewel ook boog en vonk aan dit doel beantwoorden, geeft men toch — bij gemakkelijk exciteerbare elementen — de voorkeur aan de vlam, omdat deze beter voldoet aan enige algemene eisen die in de spectrochemie aan het emissiemedium gesteld zijn. Deze eisen zijn: reproduceerbaarheid, constantheid in de tijd, en relatief weinig eigen emissie; de eenvoud van het emissie-spectrum bij de vlam is hierbij nog een extra voordeel.

De strengheid van deze eisen is afhankelijk van de methodiek der intensiteitsmeting, der ijking enz.

2. *Soorten van vlammen.*

Hier wordt alleen besproken de continu brandende, door chemische reactie-energie gevoede gasvlam, waarbij de gassen vooraf gemengd worden. Buiten beschouwing blijven dus bijv. explosieve vlammen, door diffusie gemengde vlammen (zoals bij de kaars), of vlammen die door electrische energie gevoed worden (zoals de boogvlam).

3. *Karakteristiek van de gasvlam.*

De hoge temperatuur van de gasvlam wordt verkregen door oxydatie van organische en/of anorganische gas(sen) in de *eerste verbrandingszone,* die bijv. bij de Bunsen-brander de bekende kegelvorm aanneemt. De tophoek ($2u$) van deze kegel hangt op eenvoudige wijze samen met de (plaatselijke) uitstroomsnelheid (V) van het onverbrande gasmengsel en met de voorplantingssnelheid (F) van het verbrandingsfront ten opzichte van het onverbrande gasmengsel. Deze tophoek moet nl. zó groot zijn dat de projectie (V') van V op de richting van F juist even groot, maar tegengesteld van richting is als F (zie fig. 1).

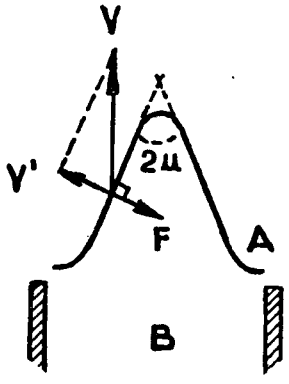

Fig. 1. Vorm van het vlamfront.
A: Vlamfront.
B: Brandermond.

In formule: $V' = V \cdot \sin u = F$; of: $\sin u = F : V$.

Indien nu V veel groter is dan F, dan wordt de tophoek zeer klein, de kegel zeer lang, en kan het gebeuren dat de kegel, en daarmee de vlam, van de brander worden „afgeblazen".

Is daarentegen V kleiner dan F, dan is een stabiele toestand evenmin mogelijk. Het vlamfront plant zich dan nl. binnen de branderwand voort tegen de richting van de gasstroom in, d.w.z. de vlam „slaat in".

Door de diameter van de brandermond maar klein genoeg te nemen kan men er echter voor zorgen dat (ten gevolge van warmte-afgifte aan de wand) het ingeslagen verbrandingsfront terstond wordt uitgedoofd.

Boven de eerste verbrandingszone strekt zich het centrale homogene deel van de vlam uit dat als *meetvolume* gebruikt wordt, omdat de achtergrond-emissie hier tevens laag is. De snelheid van het (verbrande) gasmengsel in dit meetvolume is voor de vlamfotometrie in zoverre van belang, dat mede hierdoor de concentratie van de emitterende atomen bepaald wordt; deze concentratie nu hangt weer direct samen met de helderheid van de gekleurde vlam. Wij merken op, dat de snelheid waarmee flitsjes in de vlam omhoogschieten een basis is voor de meting van deze vlamsnelheid.

Het meetvolume wordt naar buiten omgrensd door de *vlam-zoom* waar menging met de kamerlucht plaatsvindt. Bij deze menging treedt niet alleen warmte-overdracht, en daardoor afkoeling van de vlam op, maar zij kan ook een secundair (diffuus) verbrandingsfront doen ontstaan, indien het gasmengsel nl. in de eerste verbrandingszone niet volledig

verbrand is geworden (ten gevolge van tekort aan zuurstof). Een voordeel hierbij is dat de oorspronkelijke afkoeling naar buiten toe gecompenseerd (evt. over-gecompenseerd) wordt door de vrijgekomen verbrandingswarmte. Een nadeel is de plaatselijke verhoging van de continue achtergrond-emissie ten gevolge van de vorming van kooldioxyde.

Vermeld dient nog te worden dat als gevolg van het tekort aan zuurstof-toevoer aan de brander de dissociatie der metaaloxyden bevorderd wordt, waardoor relatief meer metaal-atomen aan de emissie mee kunnen doen.

4. *Belangrijke processen in de vlam.*

Soms kunnen storingen of schijnbare onregelmatigheden in de atomaire emissie der vlam verklaard worden op grond van een der volgende processen en verschijnselen: de ionisatie, associatie, zelfabsorptie en diffusie (zie nog de Inleiding en de aldaar genoemde literatuur, benevens: *J. Smit, C. T. J. Alkemade, J. C. M. Verschure,* Biochimica et Biophysica Acta *6,* 508 (1951) en idem *8,* 562 (1952)).

De rol die *ionisatie* speelt, kan worden begrepen op grond van de evenwichtsformule die hiervoor in de Inleiding werd gegeven voor natrium:

$$\frac{(\text{conc. Na}^+) \cdot (\text{conc. e}^-)}{(\text{conc. Na})} = f_i(T) \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Veronderstelt men dat alle aanwezige electronen gevormd zijn door de ionisatie van het Na, dus dat (conc. Na^+) = (conc. e^-), dan kan men formule (1) ook schrijven als:

$$\frac{\beta^2}{1-\beta} = \frac{f_i(T)}{(\text{conc. Na}^+ + \text{conc. Na})} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

indien:

$$\beta = \frac{(\text{conc. Na}^+)}{(\text{conc. Na}^+ + \text{conc. Na})}$$

Op de eerste plaats ziet men uit (2) dat het verlies van Na-atomen (en daarmee van Na-emissie) relatief juist groter is naarmate de totale hoeveelheid in de vlam gebracht Na kleiner is; immers dan wordt het rechterlid van (2) juist groter, en dus de ionisatiegraad β ook.

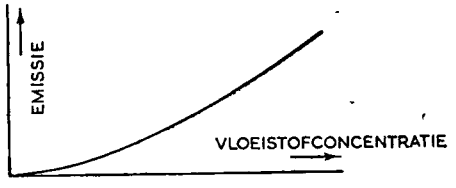

Fig. 2. IJkcurve.

De ijkcurve (verkregen met behulp van een reeks oplossingen met toenemende concentratie) vertoont ten gevolge van de ionisatie dus een kromming naar boven toe (zie fig. 2).

Het intensiteitsverlies, juist bij de lagere concentraties is zoals vanzelf spreekt een ongunstige factor.

Op de tweede plaats zal toevoeging van een stof die de electronenconcentratie in de vlam verhoogt daardoor tevens de ionisatiegraad van het te meten metaal verlagen, dus de desbetreffende emissie verhogen. Dit volgt uit formule (1) waar de electronenconcentratie in de teller en de atoomconcentratie in de noemer van het linkerlid staat. Dus toevoeging van een metaal, dat door ionisatie electronen aan de vlam levert, verhoogt de emissie van de andere, gedeeltelijk geïoniseerde metalen. Deze emissieverhoging is des te sterker naarmate het gestoorde element meer geïoniseerd is en het storende element meer electronen levert, dus naarmate het storende en gestoorde metaal gemakkelijker ioniseren en naarmate het storende metaal meer, het gestoorde minder geconcentreerd is. Verder neemt deze storing toe bij hogere vlamtemperatuur, daar $f_i(T)$ hierbij toeneemt. Men kan de storing kunstmatig verzwakken door toevoeging van een overmaat aan gemakkelijk ioniseerbare atomen (bijv. Cs), waardoor de ionisatie van het storende en van het gestoorde metaal teruggedrongen wordt.

Physisch is de hier beschreven emissie-storing interessant, omdat men hieruit de vlamtemperatuur en de absolute concentratie der metaal-atomen in de vlam kan berekenen (mits aan bepaalde voorwaarden voldaan is).

Evenals de ionisatie is ook de *associatie* (molecuulvorming) een proces tengevolge waarvan de ijkcurve gekromd wordt, de atomaire emissie verlaagd en door de aanwezigheid van andere elementen beïnvloed wordt. De analogie met de ionisatie blijkt trouwens direct uit de overeenkomst tussen de desbetreffende evenwichtsformules die in de Inleiding gegeven zijn. Alleen zijn de gevolgen van de associatie en de omstandigheden waaronder ze optreedt juist tegengesteld aan die bij de ionisatie. Zo treedt verlies van atoomemissie juist het sterkst op bij hogere concentraties en lagere vlamtemperatuur; de ijkcurve wordt dan ook bij de hogere concentraties naar beneden gekromd.

Toevoeging van KCl aan NaCl zal de chloor-concentratie in de vlam verhogen, en dus de atoomemissie van Na verlagen; dit geldt natuurlijk ook voor toevoeging van andere verbindingen die chloor bevatten. In het algemeen is de associatie-storing afhankelijk van de aanwezigheid zowel van kationen als van anionen in de meetvloeistof.

Een bijzondere vorm van associatie is de oxydevorming, die afhangt van de zuurstofconcentratie in de vlam.

In de practijk kan men associatie-moeilijkheden voorkomen door ervoor te zorgen dat het storende anion in overmaat aanwezig is.

Meestal blijkt de associatie-storing nogal mee te vallen, waarschijnlijk in verband met de aanwezigheid van een overmaat waterstof in de vlam, waardoor (bijv.) een groot deel van het chloor tot HCl gebonden wordt.

Het verschijnsel der *zelfabsorptie* heeft alleen invloed op het verloop der ijkcurve. Het berust hierop dat atomen die licht van een bepaalde golflengte kunnen emitteren, dit ook kunnen absorberen, speciaal in het geval der z.g. resonantielijnen. Dit zijn spectraal-lijnen die ontstaan bij een overgang van het aangeslagen atoom naar de grondtoestand (bijv. de gele Na-lijn). De zelfabsorptie bestaat nu hierin dat een gedeelte van het door de metaal-atomen geëmitteerde licht weer door atomen van dezelfde soort geabsorbeerd wordt voordat dit licht de vlam heeft kunnen verlaten. De sterkte van deze zelfabsorptie hangt af van de concentratie der metaaldamp en van de lengte der doorlopen lichtweg (dus van de vlamdikte). Een gevolg hiervan is dat de ijkcurve bij hogere concentraties minder steil gaat lopen, hetgeen een vermindering van de meetnauwkeurigheid kan betekenen.

Zowel theoretisch als experimenteel blijkt, bij voldoend hoge concentraties, ten gevolge van de zelfabsorptie de emissie evenredig met de wortel uit de concentratie te zijn. Plaatsing van een reflector achter de vlam verhoogt het effect der zelfabsorptie.
Physisch is de zelfabsorptie interessant omdat men hieruit de absolute concentratie der metaal-atomen in de vlam kan berekenen, zonder dat de vlamtemperatuur bekend behoeft te zijn.

De *diffusie* der metaal-atomen naar buiten de vlam betekent alleen een verlies van atoom-emissie, des te sterker naarmate men hoger in de vlam meet. Het is hierbij een gelukkige omstandigheid dat buiten de vlam de atomen meestal in de vorm van één hunner verbindingen voorkomen, zodat zij geen absorptie van de atomaire emissie der vlam veroorzaken. In de practijk der vlamfotometrie is de diffusie van gering belang.

5. *Soorten gasvlammen.*

Algemeen geldt voor *hete* vlammen dat de ionisatie en de hiermee samenhangende onderlinge emissiebeïnvloeding (bij gemakkelijk ioniseerbare elementen, zoals de alkaliën) hinderlijk kunnen zijn; daar tegenover staat dat bij minder hete vlammen de associatiestoringen groter kunnen zijn, terwijl de excitatie der atomen geringer is.

Hete vlammen verkrijgt men in het algemeen bij zuurstof-voeding. Bij lucht-voeding treedt aanmerkelijke warmte-absorptie door de niet-reagerende stikstof op.

Voorbeelden van hete vlammen zijn de acetyleen-zuurstof- en de waterstof-zuurstofvlam (resp. 3100° en 2700° C).

In tegenstelling tot de eerste vertoont de laatste vlam een gunstige verhouding tussen atomaire emissie en eigen emissie. Daar staat tegenover, dat in de handel acetyleen in zuiverder toestand verkrijgbaar schijnt te zijn dan waterstof. Het gebruik van acetyleen schijnt overigens niet geheel zonder risico te zijn. De acetyleen-luchtvlam heeft een lagere temperatuur (2200° C) maar een gunstige verhouding tussen atomaire en eigen emissie.

Koudere vlammen verkrijgt men bij verbranding van lichtgas, butagas of propaangas met lucht (1900° C).

6. *De technische verwezenlijking van de vlam.*

Manometers dienen om de toevoer der gassen en daarmee de vlam reproduceerbaar in te stellen. Het gebruik van z.g. stroommanometers (die het drukverschil meten over een vaste capillair-weerstand in de gasleiding) verdient de voorkeur boven het gebruik van drukmanometers, die het verschil van de druk in de toevoerleiding met de druk van de buitenlucht meten. In het eerste geval is nl. het afgelezen drukverschil bij een bepaalde gasstroom onafhankelijk van kleine variaties in de stroomweerstand der gasleiding.

De *brander* mengt (meestal) de voedingsgassen der vlam, en geeft er daarna snelheid en richting aan, zodat de eerste verbrandingszone, en daarmee de vlam, in de ruimte gefixeerd wordt.

Naar de uitvoeringsvorm onderscheidt men het Bunsen- en het Mékèr-type, alnaargelang er één (grote) of vele (kleine) uitstroomopeningen zijn. Ook komen mengtypes voor. Voordelen van het Mékèr-type zijn: betere stabiliteit en homogeniteit der vlam, geringere kans op inslag en geen kritische afhankelijkheid van de emissie t.a.v. de hoogte boven de eerste verbrandingszone.

Nadelen zijn de bewerkelijker constructie, en de kans op verstoppingen en condensatie van zouten op de branderkop. De eigen ervaring is dat het verstoppingsgevaar meevalt.

Als constructiemateriaal voor de Bunsen-brander kiest men — omwille der eenvoud — vaak glas, met een montuur van kwarts of platina.

Voor de Mékèr-brander kiest men een metaal, bijv. messing, daar dit een meer gecompliceerde maar ook beter reproduceerbare constructie toelaat, terwijl de breekbaarheid nihil is.

B. **De Verstuiver.**

1. *Doel en algemene eisen aan de injector in de spectrochemie gesteld.*

De injector dient om de te analyseren stof in een zodanige toestand in de vlam te brengen, dat emissie van de te meten atoomlijnen of molecuulbanden in het meetvolume van de vlam mogelijk gemaakt wordt.

De algemene eisen, hierbij aan de injector gesteld, zijn: reproduceerbaarheid, constantheid, snelheid, zuinigheid en zuiverheid (speciaal ten aanzien van contaminatie tussen opeenvolgende analyse-monsters).

Zoals vanzelf spreekt is de gestrengheid van deze eisen afhankelijk van de meetmethodiek en van de aard en de beschikbare quantiteit der meetvloeistof.

2. *Soorten van injectoren.*

Men onderscheidt:

a. verdampingsinjectoren, waarbij damp van de te analyseren stof rechtstreeks in de vlam terechtkomt;
b. verstuivers, waarbij de te analyseren stof hetzij als fijn poeder, hetzij als opgelost zout in een nevel van fijne druppeltjes niet-rechtstreeks (d.w.z. meegevoerd door voedingsgas) in de vlam gebracht wordt.

Een voorbeeld van de eerste soort is de injector waarbij een parel van het te onderzoeken metaal-zout m.b.v. een platina-draad beneden het meetvolume in de vlam gestoken wordt.

Voorbeelden van de tweede soort zijn talrijk, maar voor quantitatief onderzoek vaak alleen van historische waarde. We bespreken hier alleen een speciaal voorbeeld van deze soort: de zogenaamde mechanische vloeistofverstuiver, waarbij vloeistof m.b.v. een krachtige stroom van persgas (meestal lucht) tot een fijne nevel verstoven wordt.

3. *De physica van de mechanische vloeistofverstuiver.*

De reeds genoemde persgasstroom heeft (meestal) allereerst de functie van *aanzuiging* van de te verstuiven vloeistof zodat deze terecht komt in de sterke gasstroom. De werking van deze aanzuiging is analoog aan die van een waterstraalpomp. Soms ook wordt de vloeistof op gravimetrische wijze (door haar eigen zwaarte dus) in de gasstroom gebracht, waarbij als bezwaar geldt dat de aanvoer van de hoogte van het vloeistofniveau afhangt en dus systematisch veranderlijk is. De per tijdseenheid aangevoerde hoeveelheid vloeistof hangt, behalve van de pers- of zuigdruk, nog af van de stroomweerstand in het aanzuig-

capillair en de viscositeit der vloeistof. Hydrostatische tegendruk ten gevolge van het niveauverschil der vloeisof buiten en binnen de verstuiver, en de overdruk in het verstuiver-vat ten opzichte van de buitendruk verlagen (soms hinderlijk) de aanvoersnelheid der meetvloeistof.

Bij de mechanische vloeistofverstuiver berust de *verneveling* principieel op een (gedeeltelijke) omzetting van de potentiële energie van het samengeperste gas in de oppervlakte-energie van de vele, kleine neveldruppeltjes. Bij de verneveling dient de afmeting van de druppeltjes (uiteindelijk) zo klein te worden dat zij a) niet meer door de wand van de verstuiver, toevoerslang of brander zullen worden ingevangen, b) op tijd in de vlam verdampen om effectieve emissie van de metaalatomen mogelijk te maken (zie de Inleiding).

De bovenste grens voor de diameter $2\bar{R}$ van de druppeltjes die in het ideale geval bij verneveling in een gasstroom met relatieve snelheid U en dichtheid d ontstaan, hangt als volgt samen met de oppervlaktespanning a van de desbetreffende vloeistof:

$$\frac{U^2 \cdot \bar{R}.d}{a} = C,$$

waarbij C een dimensieloze constante (van de orde 10) is, die experimenteel te bepalen is. Men noemt:

$$\frac{U^2 \cdot R.d}{a}$$

het (dimensieloze) getal van *Weber*, dat men opgebouwd kan denken als quotiënt van $U^2 . d$ (de weerstandsdruk door de persstraal op het druppeltje uitgeoefend) en a/R (de tegenwerkende druk van de oppervlakte-spanning in het druppeltje).

De goede werking van een verstuiver kan men afmeten enerzijds naar het verstuiver-rendement, d.i. het percentage van de bij de verstuiving verbruikte hoeveelheid opgeloste stof dat met de nevel de verstuiver verlaat; anderzijds naar het vlamrendement, d.i. het percentage van de bij de verstuiving verbruikte hoeveelheid opgeloste stof dat effectieve vlam-emissie teweegbrengt. Uit de gegeven definities volgt dat het vlamrendement ten hoogste gelijk aan het verstuiverrendement kan zijn. Beide rendementen zullen hoog dus goed zijn, indien de gemiddelde diameter der gevormde druppeltjes klein is. Naast de snelheid en dichtheid van het persgas oefenen nog de volgende factoren invloed uit op de diameter der druppeltjes, en dus op het rendement der verstuiving:

a. de reeds genoemde oppervlakte-spanning a, die men zo laag mogelijk zou willen kiezen (bijv. door toevoeging van organische oplosmiddelen).

b. de temperatuur van de verstuiver die bij verhoging enerzijds snellere en sterkere verdamping doet plaatsvinden, en anderzijds de oppervlakte-spanning verlaagt.

c. de per tijdseenheid verbruikte hoeveelheid vloeistof (z.g. verstuif-snelheid) blijkt, bij verlaging, een zeer gunstige invloed te hebben op het rendement; het schijnt hierbij zo te zijn, dat de verstuiver slechts een vaste absolute hoeveelheid vloeistof voldoende fijn kan vernevelen; al wat men meer aan vloeistof toevoert schijnt verloren te gaan in de vorm van te grote druppels. De verstuifsnelheid kan men bijv. verlagen door vernauwing van de capillair waardoor de vloeistof stroomt.

Rendementsverhoging door (kunstmatige) beïnvloeding van genoemde factoren wordt vaak beperkt door het optreden van nieuwe bezwaren. Zo kunnen de toegevoegde organische vloeistoffen in geval a) een grotere vluchtigheid en geringere oplosbaarheid voor bepaalde zouten met zich meebrengen. Verwarming in geval b) kan hinderlijke temperatuur-fluctuaties met zich meebrengen. Vernauwing van de capillair in geval c) betekent vaak grotere verstoppingskans.

4. *De technische verwezenlijking van de mechanische vloeistof-verstuiver.*

Uitvoeringsvormen. De verstuiver bestaat uit een expansie-kamer die door middel van twee capillairen in verbinding staat resp. met de persgasleiding en met de te onderzoeken vloeistof. Zij bezit verder een uitgang voor de gasstroom met nevel en een afvoer (evt. ook reservoir) voor de druppeltjes die op de wand terecht komen. In de uitstromende persgasstraal bevindt zich soms nog een klein bolletje als straal-breker, waardoor in het algemeen een betere verneveling bereikt wordt. De uitstroomopeningen der beide capillairen zijn soms onderling loodrecht, soms ook concentrisch georiënteerd; in het laatste geval schijnt de homogeniteit der nevel beter te zijn. Gewoonlijk heeft de aanvoercapillair voor de vloeistof een ingang die zich *buiten* de verstuiver bevindt, zodat snelle en niet-storende verwisseling der meetvloeistof mogelijk is. Door deze ingang plaatselijk te vernauwen kan men verstoppingen verderop in de aanvoer-capillair voorkomen.

Een enkele maal ontbreekt de expansie-kamer en mondt de persgasstraal met nevel direct uit in de vlam.

Als constructie-materiaal heeft glas het nadeel van breekbaarheid en moeilijke reproduceerbaarheid, maar het voordeel van practisch chemisch onaantastbaar te zijn. Bij materialen als perspex, eboniet en messing geldt juist het omgekeerde.

Discussie.

Dr. A. van Kreveld merkt op dat in de formule van het getal van Weber en in de lezing wel de oppervlakte-spanning voorkomt, maar niet de viscositeit. In tegenstelling tot de laatste kan de eerste slechts binnen betrekkelijk nauwe grenzen variëren. Gevraagd wordt nu, of de viscositeit daardoor niet van meer belang voor de verstuiving zou kunnen zijn dan de oppervlaktespanning.

Spr. antwoordt dat de viscositeit geen rol speelt bij de vraag of druppels van een bepaalde diameter al of niet stabiel zijn in een gegeven persgasstroom. Wel speelt zij een belangrijke rol bij de vraag hoe snel een niet-stabiele druppel in kleinere druppels desintegreert. Men kan zich nu voorstellen dat zij hierdoor onder bepaalde omstandigheden invloed uitoefent op de feitelijke grootte der druppeltjes in het verstuivervat; maar algemeen noodzakelijk is deze invloed niet.

Ir. W. J. Reichert merkt op dat men de gevoeligheid van de manometeraanwijzing voor kleine schommelingen in de stroomsterkte vergroten kan door als stroomweerstand een diafragma te nemen. Hierbij is nl. het verband tussen stroomsterkte en drukverschil kwadratisch, terwijl dit bij een capillair lineair is.

Spr. voegt hieraan toe dat een en ander afhangt van de grootte van het getal van Reynolds, waardoor het optreden van turbulentie bepaald wordt.

J. Cramer vraagt naar resultaten van toevoeging van oppervlaktespanning verlagende stoffen teneinde de druppeltjes uit de verstuiver kleiner te maken.

Spr. antwoordt dat dit in Utrecht geprobeerd is met een reeks hogere alcoholen (zie het geciteerde artikel in „Biochimica et Biophysica Acta"). Het beste resultaat gaf een mengsel van 20 % aceton en 20 % isobutylalcohol. Ook octylalcohol en vooral triaethanolamine schijnen gunstig te zijn.

Mej. N. J. Poulie deelt mee 1) dat zij de Mékèr-kop van koper heeft moeten verchromen met het oog op verstuiving van zure oplossingen; 2) dat gebruik van een Barcroft-manometer met waterige vloeistof te prefereren is boven dat van manometers met kwik voor luchtdrukmeting, omdat in het eerste geval schommelingen duidelijker te constateren zijn.

Spr. voegt hieraan toe dat zijn vernikkelde messing-brander wel een zwart aanslag krijgt bij verstuiving van 5 % trichloorazijnzuur, maar dat hiervan geen hinder ondervonden wordt. Verder meent spr. dat de vereiste nauwkeurigheid van de manometer bepaald wordt door de gevoeligheid waarmee de vlamemissie afhangt van de desbetreffende gasstroom.

Dr. Th. Strengers merkt naar aanleiding van het voorgaande op dat volgens zijn ervaring met de brander van de Beckmanvlamfotometer wèl aantasting ontstaat bij verstuiven van trichloor-azijnzure filtraten van serum. Deze aantasting veroorzaakt kleine verontreinigingen die de metingen ernstig kunnen storen.

Dr. E. B. M. de Jong spreekt als vermoeden uit dat het verband tussen de grootte der expansiekamer en deugdelijkheid der verstuiver hierin bestaat dat er bij grotere expansiekamer meer gelegenheid bestaat om te grote druppels in te vangen.

J. Cramer vraagt waarom wisselingen in de luchtdruk meer invloed op de rust der vlam hebben dan die in de gasdruk.

Spr. antwoordt dat dit niet noodzakelijk zo hoeft te zijn. Men kan snelle wisselingen in de drukken dempen met behulp van grote „reservoirflessen". Bovendien kan men de lucht- resp. gasstroomsterkte soms zo instellen dat de vlamemissie practisch onafhankelijk is van kleine variaties in de stroomsterkte.

Dr. A. Vendrik merkt op dat de verklaring van de associatie een moeilijkheid blijft. Bij aanwezigheid van een overmaat van het anion (bijv. zuurstof in geval van oxyde-vorming) moet men verwachten dat er toch evenredigheid bestaat tussen atomaire emissie en zout-concentratie in de vloeistof. Vindt men inderdaad een kromme of een rechte ijkkurve? Verder wordt gevraagd of de invloed der associatie groter is bij geheel gekleurde vlammen die langzaam zijn en een relatief lage temperatuur hebben dan bij die met grotere snelheid en hogere temperatuur? Opgemerkt wordt tenslotte dat *Heiërman* een zeer grote invloed van toegevoegd chloor op de emissie heeft gevonden, hetgeen door associatie qualitatief te verklaren is.

Spr. antwoordt dat de vorm der ijkkurve mede bepaald wordt door effecten van ionisatie en zelfabsorptie, zodat de invloed van de bedoelde associatie op de ijkcurve moeilijk experimenteel is te bepalen. De gemeten emissie-verandering van K in een acetyleen-vlam, vergeleken met die van Na, bij aanzienlijke verandering van de luchttoevoer (met correctie voor de verandering in de temperatuur en het ionisatie-effect) schijnt er op te wijzen dat oxyde-vorming hier niet belangrijk is. Als antwoord op de tweede vraag wordt meegedeeld dat het emissieverschil gevonden bij een geheel gekleurde acetyleen-vlam (2200° C) en een dito propaan-vlam (1900° C), bij gebruik van eenzelfde verstuiver, meetvloeistof en luchtstroom, behoorlijk verklaard kan worden uit het verschil in temperatuur, vlamsnelheid, vlamdikte en evt. ionisatie. Associatie blijkt dus geen belangrijke rol te spelen. Op de derde vraag wordt geantwoord dat bij verschillende auteurs de invloed van het chloor nogal verschillend blijkt te zijn; welke rol speelt hierbij de HCl-vorming in de vlam?!

Dr. E. B. M. de Jong wijst in verband met het voorgaande op de gegevens verstrekt door *Barnes* c.s. in Anal. Chem. 1946 betreffende de invloed van anionen op de K- en Na-emissie. Een duidelijke invloed treedt pas op bij een concentratie van 0.1 N.

Spr. wijst er hierbij op dat men de invloed van bijv. HCl op de verstuiving goed dient te onderscheiden van de invloed op het dissociatie-evenwicht der chloriden in de vlam.

Spectrale Apparatuur, Foto-detectie en Intensiteitsmeting

door J. Smit.

536.46 : 535.24

The most important points are touched concerning spectral apparatus and especially concerning different types of filters; concerning photo-detection, mainly barrier-layer cells, photo-tubes and multipliers, in combination with some remarks on electronic amplification. Finally problems of calibration are mentioned.

Het aan de orde gestelde onderwerp omvat een zeer uitgebreid gebied van physisch instrumentarium en meettechniek. In de toegemeten tijd kunnen slechts de belangrijkste punten aangeroerd worden.

1. *Selecterende apparatuur.*

Wanneer de licht-emissie van de vlam uit heeft plaats gehad is de eerstvolgende taak de stralingen waaraan men de meting wil verrichten uit het geheel van het spectrum af te zonderen.

Alles waarmee dit mogelijk is willen we samenvatten onder de term *selecterende apparatuur* („selector").

Deze apparatuur kan men onderverdelen aan de hand van de halveringsbreedte van het doorlatingsgebied („*bandbreedte*"). Hieronder verstaat men de breedte van het golflengtegebied waarin de doorlating gelijk of groter is dan 50 % van de maximale doorlating; zie fig. 1.

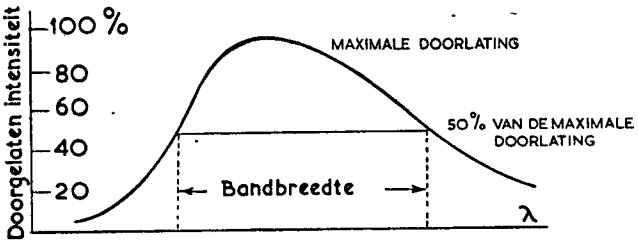

Fig. 1. Spectrale doorlatingscurve.

Volledigheidshalve willen we er op wijzen dat voor de vlamfotometrie eigenlijk van meer belang is, hoe groot de spectrale breedte is van het doorlatingsgebied daar de doorlating groter is dan bijv. 10 % van de maximale doorlating; men kan aan laatstgenoemde breedte beter zien in hoeverre filterlekken (zie verder) nog storend kunnen zijn.

Men onderscheidt twee hoofdtypes van selecterende apparatuur. Zo heeft men enerzijds de groep der *filters* (met grote licht-opening) en anderzijds de groep der *monochromatoren* (met nauwe spleten).

In tegenstelling tot de laatste groep bestaat er bij de eerste geen (principiële) correlatie tussen de lichtsterkte en de bandbreedte. Indien deze correlatie niet aanwezig is dan kan men de apparatuur dus zonder bezwaar lichtsterk maken, zoals bij:

a) Filters met een niet-regelbare „golflengte-van-maximale doorlating", zoals absorptiefilters (gekleurd glas, gelatine, oplossing); de bandbreedte hiervan is doorgaans groter dan 10 millimicron, terwijl de keuze van de „golflengte-van-maximale-doorlating" beperkt is, omdat die afhankelijk is van de beschikbare kleurstoffen. De bandbreedte, afhankelijk van de dikte van het filter, is wel regelbaar.

b) Filters met regelbare „golflengte-van-maximale-doorlating", zoals het interferenite-, polarisatie- en Christiansen-filter, die allen tevens gekenmerkt worden door een relatief kleine bandbreedte (10 millimicron en kleiner). Het *interferentie-filter* bestaat in

principe uit twee evenwijdige glasplaten, die het licht ten dele doorlaten en ten dele reflecteren. Licht van die golflengten waarvan het wegverschil na dubbele reflectie een geheel aantal golflengten bedraagt gaat ongehinderd door (zie fig. 2). Alle andere golflengten worden door interferentie uitgedoofd. Door plaatjes van een dubbelbrekend materiaal tussen plaatjes polaroid kan een soortgelijk effect bereikt worden (polarisatiefilters).

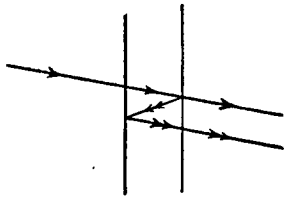

Fig. 2. Schematische voorstelling van de werking van een interferentie-filter.

Tengevolge van de geringere bandbreedte heeft men minder last van z.g. *filter-lek*. Dit is het verschijnsel dat naast de spectraallijn die men wil meten nog een percentage van een naburige lijn wordt doorgelaten. Wanneer het daarbij om een sterke lijn gaat dan kan het wel voorkomen dat de storende intensiteit groter is dan de te meten intensiteit.

Samenvattend kan men dus zeggen dat filters gebruikt kunnen worden in geval men te doen heeft met spectra

a. die niet lijnen- of banden-rijk zijn;

b. die geen sterke achtergond bezitten zodat ook bij integratie van de achtergrondsstraling over een groter gebied de lijn-achtergrond verhouding gunstig blijft;

c. waarbij men juist de totale intensiteit van een brede bandengroep wil meten.

Bij de meestal voorkomende vlamfotometrische bepalingen zal aan deze voorwaarden voldaan zijn, zodat men de goedkope en eenvoudig te hanteren filters als spectrale apparatuur kan toepassen.

Om zeer goede selectie met behulp van monochromatische selectie-apparatuur te verkrijgen moet men nauwe spleten toepassen, waardoor de apparatuur lichtzwak wordt.

Voor fotografisch werk is een prisma-spectrograaf (focus collimatorlens 50 à 80 cm) aangewezen. Bij de foto-electrische meet-methodes is de beste oplossing ook een prisma-spectrograaf. Op de plaats van de fotografische plaat is dan een metalen plaat aangebracht met uitsparingen ter plaatse van de gewenste spectraallijnen. Deze apparatuur is echter nog niet geheel kant en klaar in de handel verkrijgbaar in tegenstelling tot verschillende monochromatortypes.

2. *Intensiteitsmeting.*

Na de spectrale scheiding is de *intensiteitsmeting* van het licht het onderwerp, dat aan de orde is. Het is daartoe nodig het licht op een apparaat met een lichtgevoelige laag — de *foto-detector* — te laten inwerken. Het resultaat van deze inwerking moet voor eenvoudige physische meting toegankelijk zijn (bijv. zwarting van een fotografische plaat).

Voor de nauwkeurigheid die men bij vlamfotometrie kan en wil bereiken voldoen *visuele* methodes niet. In het routine-laboratorium zal ook de *fotografische* plaat weinig toepassing vinden. Het belangrijkste zijn de foto-detectoren die licht-energie in electrische stroom kunnen omzetten. Voor onze doeleinden komen hierbij alleen de sperlaag-cel en de verschillende types fotocellen in aanmerking.

De *sperlaag-cel* bestaat in principe uit een laagje van een half-geleider aangebracht op een plaatje van een geleidend materiaal en afgedekt door een dun (doorschijnend) laagje van een andere geleider.

Het voordeel van een sperlaag-cel is dat bij detectie van vlam-intensiteiten door de cel een stroom wordt geleverd die direct met een (gevoelige) galvanometer gemeten kan worden. Door de lage inwendige weerstand van de cel is echter versterking van de meetstroom moeilijk, in tegenstelling tot de fotocel (zie verder). Bij toepassing van een sperlaag-cel heeft men een weinig flexible apparatuur die echter zeer eenvoudig is. Wanneer men zich wil beperken tot een bepaald routine-programma dan is de sperlaag-cel vaak de aangewezen detector.

In de *fotocel* komt de meetstroom tot stand doordat bij belichting van de foto-kathode electronen uittreden die worden aangezogen door een anode ($\sim +100$ V). Daar de resulterende stroom hier practisch onafhankelijk is van de (uitwendige) weerstand waarop de fotocel is aangesloten, kan men de fotocel goed met een versterker combineren. Op deze manier beschikt men over een zeer flexible apparatuur, waarbij evenredigheid bestaat tussen uitslag en licht-intensiteit over een zeer groot meetgebied.

In de met *gas gevulde fotocel* veroorzaken de foto-electronen op hun weg naar de anode ionisatie, zodat voor ieder electron dat de kathode verlaat er enige de anode bereiken. Op deze manier kan men nog een inwendige versterking van ongeveer een factor 15 verkrijgen. Soms zijn deze cellen niet geheel evenredig, vooral bij hogere lichtintensiteiten.

In de *foto-multiplicatorbuis* (multiplier) kan de inwendige versterking 10^5 à 10^7 bedragen. Deze komt tot stand doordat het foto-electron op de speciaal geprepareerde anode enige electronen loslaat, die naar een volgende secundaire anode gezogen worden die weer op een hogere potentiaal staat enz. Dit proces herhaalt zich ongeveer tienmaal zodat een hele lawine electronen de laatste anode bereikt.

De inwendige versterking van de multiplicatorbuis is zo groot dat fotocel + versterker vervangen kunnen worden door een multiplicatorbuis. Hiervoor heeft men echter wel een hoogspanningapparaat nodig (1000 à 2000 volt).

Omdat men de multiplicatorbuis ook met een versterker kan combineren kan men hiermee een zeer groot meetgebied bereiken, met goede evenredigheid tusen uitslag en licht-intensiteit.

Ook is het in vele gevallen goed mogelijk de door deze foto-detector geleverde stroom *direct* met een galvanometer te meten (resp. de geleverde spanning over een hoge weerstand te meten met een buisvoltmeter).

Wanneer men *versterking* wil of moet toepassen is het gunstig *wisselstroom*versterking in combinatie met een wisselstroom-galvanometer toe te passen [1]). Om wisselstroom te krijgen moet men de belichting van de detector met een synchroon-motor onderbreken [1]). Aan dit meet-procédé zijn verschillende voordelen verbonden [1]) o.a. dat men bij de meting geen hinder heeft van leklicht, dat vanuit de kamer op de foto-detector terecht komt, noch van de donkerstroom van de detector, evenmin als van kleine

variaties in de voedingsspanningen. Ook bij directe schakeling van galvanometer achter de „multiplier" verdient het wisselstroomprincipe de voorkeur.

Met wisselstroom kan men niet eenvoudig integrerende meetmethodes toepassen. Het wisselstroomprincipe leent zich echter uitstekend voor compensatie-meetmethodieken.

3. *Het verband tussen de gemeten grootheid en de gezochte concentratie.*

Het laatste punt bestaat in het vinden van het verband tussen de gemeten grootheid — bijv. de electrische stroom — en de gezochte concentratie in de te onderzoeken vloeistof.

Men is gedwongen hierbij zijn toevlucht tot *ijking* te nemen. Wanneer men de ijk-vloeistof goed gelijk kan maken aan de analyse-vloeistof zullen alle mogelijke storende processen — o.a. bij de emissie — bij de ijking en de bepaling gelijkelijk optreden en dus bij de afleiding van de gezochte concentratie uit de gemeten grootheid geen rol meer spelen. Dit is dus een noodzakelijke voorwaarde voor de toepasbaarheid van de vlamfotometrische methode.

De nauwkeurigheid der vlamfotometrische bepalingen wordt aanmerkelijk verhoogd indien men niet de meetuitslag zelf als criterium voor de concentratie neemt, maar zijn verhouding to de (te controleren) meetuitslag van een vergelijkingsstandaard. Deze standaard kan zijn „inwendig", indien men haar als vreemd element in constante hoeveelheid aan de te analyseren oplossing zelf toevoegt; zij is „uitwendig", wanneer zij als aparte oplossing met overeenkomende bestanddelen naast de analysemonsters gemeten wordt. De laatste standaard-methode verdient, althans principiëel, de voorkeur, omdat het als inwendige standaard toegevoegde „vreemde" element niet steeds op dezelfde wijze hoeft te reageren op storingen of variaties in vlam of verstuiver. In de practijk blijkt de inwendige standaard-methode echter de nauwkeurigheid der metingen meestal belangrijk te kunnen verhogen.

[1]) *Milatz, J. M. W.*, diss. 1937 Utrecht; *Milatz, J. M. W.* en *Bloembergen, N.*, Physica 11, 449 (1946).

Discussie.

De heer *Th. de Gee* vraagt: Is de gevoeligheid van de fotodetector afhankelijk van de golflengte? Zo ja, vindt dit toepassing?

Antwoord: Inderdaad is de gevoeligheid afhankelijk van de golflengte. Met enkele cellen (meestal twee) kan men echter het hele spectrum bestrijken (2500—8 à 9000 Å).

Men kan van deze afhankelijkheid gebruik maken door in een speciaal geval de cel tegelijk als „filter" te laten dienen.

Dr. J. de Wael merkt op: een sperlaag-cel werkt uitsluitend goed wanneer:

1e. de cel niet wordt overbelicht,

2e. de uitwendige weerstand ten hoogste een paar honderd ohm bedraagt.

Het is dus gewenst een zwakke belichting toe te passen in combinatie met een gevoelige galvanometer met geringe inwendige weerstand.

Dr. A. van Kreveld vraagt: Moet men bij toepassing van een interferentiefilter niet verwachten dat de golflengte waarbij de doorlating maximaal is, sterk afhankelijk is van de hoek waaronder het filter belicht wordt?

Antwoord: Deze opmerking lijkt ons geheel juist. In een enkel voorbeeld uit de practijk echter blijkt dat draaiing van een K-filter in de bundel niet veel uitmaakt: een draaiing over ongeveer 20° veranderde de doorgelaten intensiteit maar een 20 %, terwijl de lijn-achtergrond verhouding vrijwel gelijk bleef. Spr. is het met de vraagsteller eens, dat deze feiten inderdaad vragen om nader opheldering *). Mogelijk viel het doorlatingscentrum niet met de K-lijn samen.

Dr. E. de Jong voegt hieraan toe dat hij bij een andere filter wel grote verschillen vond, meer in overeenstemming met de verwachting, en is bovendien van mening, dat voor de meting van intensiteiten bij vlamfotometrie zulke gevoelige meetinstrumenten als versterkers en „multipliers" niet nodig zijn.

Dr. Th. Strengers antwoordt hierop dat dit erg afhangt van het element dat men wil bepalen en dat ze bijv. zeker nodig zijn bij Ca- en Mg-bepalingen in bloedserum.

Dr. E. de Jong deelt, desgevraagd, mee dat hij nog niet over voldoende exacte gegevens beschikt om uitvoerig op de voordelen van de methode der inwendige standaard in te kunnen gaan. Wel kan uit zijn eigen ervaring reeds gezegd worden dat door toepassing van deze methode (met Li) geen last werd ondervonden van de onregelmatigheid der gasvlam, en dat de standaard-metingen over een geruime tijd (ca. 1 uur) niet meer veranderden dan ongeveer 1 à 2 %. Onderlinge beïnvloeding van de elementen K en Na kon practisch niet worden geconstateerd (misschien dank zij de verlaging der ionisatie ten gevolge van het toegevoegde Li).

*) Het bleek achteraf dat de verklaring gezocht moet worden in het feit dat de lichtbundel niet evenwijdig was.

Ervaringen met de Beckman-vlamfotometer

door Th. Strengers en mej. E. A. M. Klinkenbergh.

536.46 : 535.24

In this and the following papers concerning actually existing flame-photometers the discussion is fairly restricted to Na- and K-determinations in blood serum and urine. Ultimate sensitivity and accuracy reached are mentioned.

In this paper an early type Beckman flame-photometer is described. Special attention is paid to difficulties that may occur in routine use of such types of apparatus.

Inleiding.

Enige dagen voordat deze voordracht gehouden zou worden, werd ons door de importeur medegedeeld, dat de firma Beckman het door ons gebruikte apparaat niet meer vervaardigt en een geheel nieuwe vlamfotometer in de handel zal brengen. Het heeft dus geen zin een uitvoerige uiteenzetting te geven over de specifieke moeilijkheden van het instrument, zodat wij ons zullen beperken tot het bespreken van die punten, welke van belang kunnen zijn voor de vlamfotometrie in het algemeen.

Het *instrument* bestaat uit de spectrofotomer van Beckman en de eigenlijke vlamcombinatie, opgebouwd uit verstuiver met expansiekamer en de brander. De spectrofotometer mogen wij bekend veronderstellen.

De verstuiver is zodanig geconstrueerd dat de uitstroomopeningen van de vloeistof aanvoerende capillair en de luchtleiding concentrisch zijn geplaatst. De diameter van de capillairen is zodanig gekozen dat wij kunnen spreken van een microverstuiver. Het vloeistofgebruik bedraagt 0.1 ~ 0.5 ml/min bij een lucht-

overdruk van 1.4 atmosfeer (20 lbs. per sq. inch). Verstuivers die meer verbruiken moeten afgekeurd worden. Dit hangt samen met de omstandigheid dat in tegenstelling met andere verstuivers, het nevelrendement bijna 100 % is. Bij verstuivers met te groot vloeistofverbruik worden druppels gevormd van een te grote diameter die in de nevelweg op onregelmatige wijze worden opgevangen zodat de vlam onrustig wordt en de meting gestoord. De zeer fijne capillairen van de verstuiver raken gemakkelijk verstopt. Gedeeltelijke verstopping door met het blote oog vaak niet of nauwelijks zichtbare deeltjes zijn eveneens een oorzaak van onrust van de vlam. Dit is een van de meest voorkomende moeilijkheden bij de meting.

De uit de verstuiver tredende nevel komt in de expansiekamer. Tengevolge van de expansiewarmte koelt de nevel af, waardoor de druppeltjes slechts weinig verdampen en dus wegens hun grootte gemakkelijk door de wand van de expansiekamer worden ingevangen. Om de expansiekamer is daarom een verwarmingsmantel aangebracht. De temperatuur van de expansiekamer moet binnen deze nauwe grenzen geregeld worden. Is deze te laag dan treedt invanging op, is deze te hoog dan slaan de zouten neer in de brander. Wij hebben daarom in de voedingsstroom van de verwarmingsmantel een regelweerstand aangebracht.

De expansiekamer vernauwt zich aan het einde tot een korte buis met een diameter van 10 mm. Deze buis wordt verend gedrukt tegen een zijdelingse opening van de brander. In de opening bevindt zich een doorboorde rubber ring. Wij hebben ervaren dat kleine vervormingen in de boring van deze ring de regelmatigheid van de emissie sterk beïnvloeden. Het is daarom gewenst deze ring geregeld te vernieuwen.

Bij verstuiving van trichloorazijnzuurhoudende oplossingen wordt de brander een weinig aangetast. De verontreinigingen, die hierbij ontstaan, hebben eveneens een zeer storende invloed. Men moet de brander dan ook geregeld reinigen.

In tegenstelling tot de meeste vlamfotometers wordt de nevel niet met het gas vermengd. De nevelkanalen lopen gescheiden van het gasmengsel door de brander en de nevel wordt dus als het ware in de vlam geblazen. In verband hiermede vindt de verstuiving plaats met behulp van een afzonderlijke luchtcylinder.

De reductie van de gecomprimeerde lucht geschiedt door ons met behulp van een z.g. dubbel reductieventiel tot de reeds genoemde druk van ca. 1.4 atmosfeer.

Met deze opstelling berekende *Alkemade* voor ons uit zelfabsorptiemetingen bij verstuiving van 2 mg % K-oplossing de concentratie in de vlam op ongeveer $5 \cdot 10^{10}$ per ml.

De brander wordt gevoed met butagas (ca. 4 cm waterdruk) en zuurstof (ca. 75 cm waterduk). Wij gebruiken hiervoor een cylinder gecomprimeerde zuurstof, eveneens met behulp van een dubbel reductie-ventiel gereduceerd. *Alkemade* berekende uit de resultaten van proeven waarbij de ionisatiebeïnvloeding van kalium door natrium werd nagegaan, dat de vlamtemperatuur 2200° K was. Hieruit blijkt dat de vlam dus sterk gekoeld wordt door de verstuiverlucht (vgl.: „Vlam en Verstuiver" onder A.5).

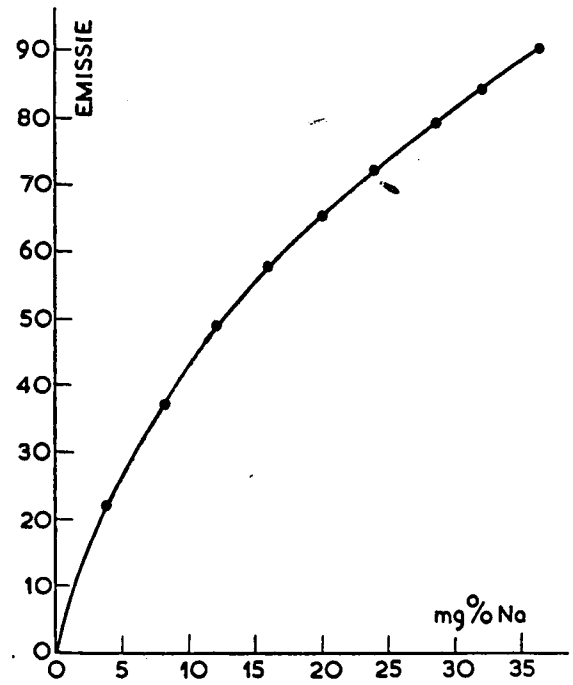

Fig. 1. Vlam-emissie bij verstuiving van geconcentreerde NaCl-oplossingen.

Proeven met zuivere natrium- en kaliumoplossingen.

Natrium (589 mμ). Zoals uit fig. 1 en fig. 2 blijkt, neemt de emissie relatief af bij toenemende concentratie. Dit is vooral het geval bij geconcentreerde oplossingen en moet vermoedelijk geweten worden aan de zelfabsorptie in de betrekkelijk brede vlam (2.1 cm). Dit effect wordt blijkbaar slechts ten dele gecompenseerd door de gewijzigde ionisatie die wij

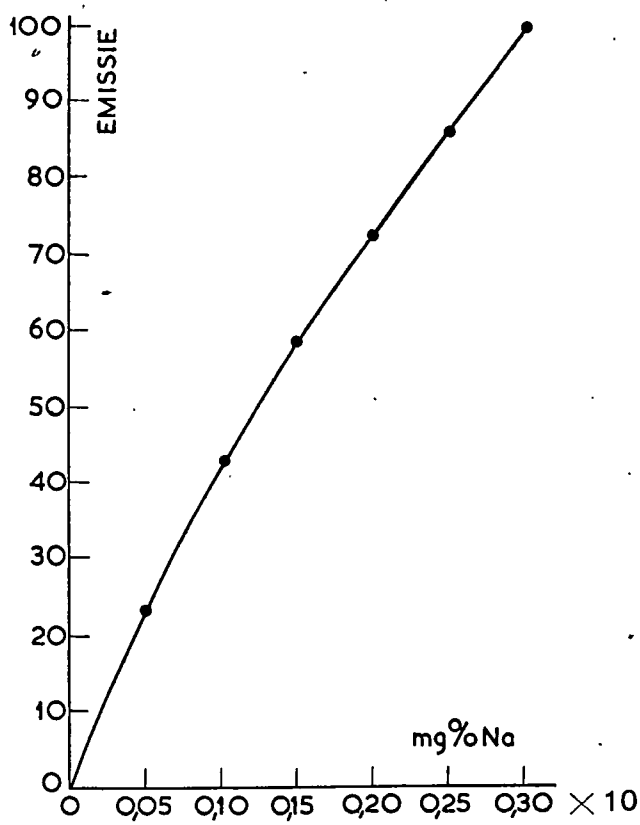

Fig. 2. Vlam-emissie bij verstuiving van verdunde NaCl-oplossingen.

in de meer geconcentreerde oplossingen moeten aannemen.

Kalium (767 mμ). De emissie is in het gemeten gebied practisch recht evenredig met de concentratie (fig. 3).

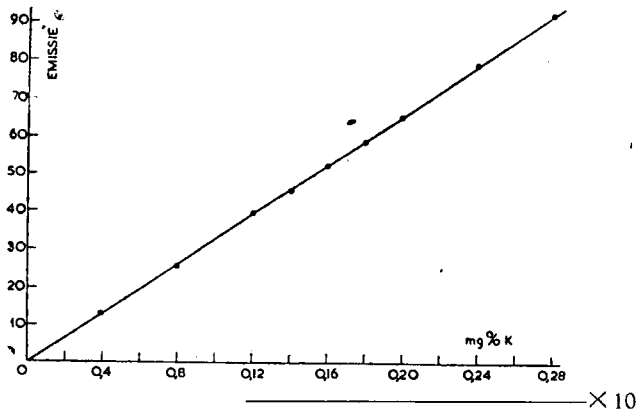

Fig. 3. Vlam-emissie bij verstuiving van KCl-oplossingen.

Proeven met mengsels van natrium, kalium en calcium.

Het bleek dat de emissie van natrium (tussen 20—40 mg %) door kalium en calcium in de concentratie-verhoudingen, zoals deze in serum voorkomen, practisch niet werd beïnvloed.

De emissie van kalium werd door calcium eveneens niet, maar door natrium sterk beïnvloed (fig. 4).

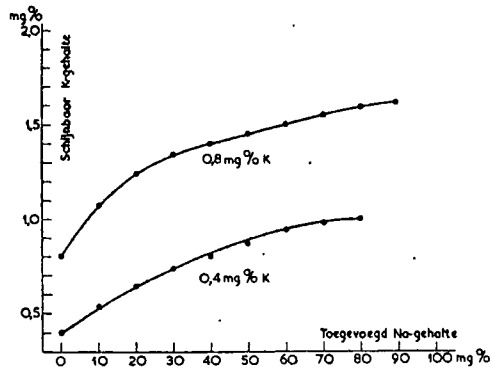

Fig. 4. Invloed van toenemende hoeveelheden Na op de K-emissie.

Uit de resultaten van proeven waarbij tevens caesium werd toegevoegd, bleek dat het effect van natrium op de kaliumemissie te wijten is aan ionisatiebeïnvloeding.

Proeven met serum.

Aanvankelijk werd door ons gewerkt met verdund serum. Wij vonden daarbij zowel voor natrium als kalium waarden die 7—10 % te laag waren. Uit metingen der verstuifsnelheid bleek dat dit effect niet te wijten was aan verschillen in viscositeit der eiwithoudende sera t.o.v. de eiwitvrije vergelijkingsoplossingen. Dit bleek ook hieruit, dat het effect optrad bij verschillende serumverdunningen. Dat het serumeiwit echter wel de oorzaak was van deze fout werd bevestigd uit de metingen met trichloorazijnzuurfiltraten. In dit geval vonden wij de juiste waarden (gecontroleerd met chemische en toevoegings-bepalingen).

De invloed van het serumeiwit is te verklaren door aan te nemen dat een deel van de electrolyten aan de eiwitten geadsorbeerd zijn en pas tot emissie komen nadat de eiwitten verbrand zijn, dus in een hogere vlamzône, die niet meer op de spleet van het instrument wordt afgebeeld. Deze hypothese wint aan waarschijnlijkheid door mededelingen van anderen, die vlamfotometers gebruiken waarbij een veel groter gedeelte van de vlam op de cel wordt afgebeeld en die dit eiwiteffect niet hebben waargenomen. Momenteel werken wij met tien maal verdund serum met een eindconcentratie van 4.5 % trichloorazijnzuur, terwijl ook de vergelijkingsoplossingen trichloorazijnzuur in dezelfde concentratie bevatten.

Bij sterkere serumverdunningen wordt de „background" van de vlam relatief groter, zodat de nauwkeurigheid van de bepaling afneemt. Dit is vooral het geval bij de kaliumbepaling.

De standaarddeviatie voor beide elementen is ongeveer 2 %.

Proeven met urine.

Bij het onderzoek van urine ondervonden wij enige moeilijkheden waarvoor wij op dit moment nog geen oplossing of verklaring hebben gevonden. Bij het onderzoek van het Na-gehalte bleken de uitkomsten nl. te stijgen bij toenemende verdunning (zie tabel I). Bij urine no. 5 werd de uitkomst bij grotere verdunning constant. Wij meenden daarom aanvankelijk dat de juiste waarden gevonden zouden kunnen worden door de urine voldoende te verdunnen. Inderdaad vonden wij bij tien urines, die in twee verdunningen gemeten werden, zodanig dat de concentratie een factor 2 scheelde, overeenkomende waarden wanneer de eindconcentratie lag tussen 1 en 4 mg % Na.

Dit gunstige resultaat werd echter niet bevestigd, toen wij aan een aantal van deze urines bekende hoeveelheden Na toevoegden. Bij deze proeven werden urines zodanig verdund dat de eindconcentratie natrium lag tussen 1.5 — 4.0 %, waarna het natriumgehalte werd bepaald (kolom I van tabel II). Daarna werden aan deze oplossingen gelijke volumina NaCl-oplossingen van ongeveer dezelfde concentratie toegevoegd (kolom II), waardoor het Na-gehalte dus

Tabel I.

Na-gehalte van urine in mg %.

verdunning	5 ×	10 ×	20 ×	40 ×	100 ×	200 ×	500 ×	1000 ×
1	211	242		292				
2	23.7	20.0						
3			172	180				
4		120	140					
5		346		375	380	380	380	380
6	80	105	134					

ongeveer hetzelfde moest blijven. Van dit mengsel werd opnieuw het Na-gehalte bepaald (kolom III).

Tabel II.

Na-gehalte van urine in mg %, met en zonder Na-toevoeging.

Gemeten in concentratie 1.5—4 mg %.

	I urine	II toegevoegd	III gevonden	IV urine berekend
1	374	375	413	451
2	304	300	327	354
3	306	300	332	364

De waarden weken af van de verwachte Na-waarden. Dit komt vrij duidelijk tot uiting in de getallen uit kolom IV, waarin de natriumgehalten van de oorspronkelijke urines zijn berekend uit de gegevens van kolom III en II. Het schijnt dus dat bepaalde bestanddelen der urines een verlaging der Na-emissie veroorzaken en wel des te sterker naarmate de concentratie van deze verbindingen groter is.

De oorzaak van dit effect zal nader onderzocht moeten worden.

Discussie:

Dr. H. W. Deinum merkt op: Indien het koelwater eerst door de mantel van de schoorsteen wordt gevoerd en vervolgens naar de brander, zodat het koelwater bij het uittreden een temp. heeft van 50—60° C, dan heeft men geen last van condensatie van de waterdamp in de expansiekamer.

Antwoord: Inderdaad kan men de opstelling op deze wijze verbeteren. Het blijkt echter dat bij sommige verstuivers dan toch nog condensatie optreedt. Ik geef er dan ook de voorkeur aan de temperatuur van de expansiekamer met behulp van een regelweerstand te kunen variëren.

De heer *W. Smeets* vraagt: Is het mogelijk dat de snelle verontreiniging van de brander veroorzaakt wordt door de veel geringere snelheid van de nevel?

Antwoord: Dit kan inderdaad tevens van invloed zijn. Doch primair wordt de verontreiniging veroorzaakt door aantasting van de brander door het zuur.

Dr. E. B. M. de Jong vraagt: Is bij de proef met urine eveneens trichloorazijnzuur toegevoegd?

Antwoord: Dit was inderdaad het geval

Ervaringen met een eigen Vlamfotometer

door A. F. Willebrands Jr.

536.46 : 535.24

After an introductory description of a self-built flame-photometer the method of measurement is discussed and the results obtained are given.

In het onderstaande zal een en ander meegedeeld worden over de ervaringen, die in het laboratorium van de Tweede Interne Afdeling in het Wilhelmina-Gasthuis te Amsterdam zijn opgedaan met een vlamfotometer van eigen constructie, die voornamelijk gebruikt wordt voor de bepaling van natrium en kalium in bloedserum en urine. Aangezien het toestel te anderer plaatse [1]) reeds uitvoerig is beschreven moge hier volstaan worden met vermelding van het meest essentiële benevens van enkele nog niet gepubliceerde bevindingen.

De *vlam* wordt gevoed door een mengsel van butagas en lucht. Gas- en luchtdruk kunnen geregeld en constant gehouden worden door middel van fijnregelkranen en ventielen. Drukmeting geschiedt door middel van open manometers gevuld met kwik (voor luchtdrukmeting) of water (voor gasdrukmeting). De vlamtemperatuur is door gebruik van het genoemde gasmengsel betrekkelijk laag.

De *brander* is gemaakt van pyrexglas en is aan de onderkant verwijd. Dit onderdeel, waar gas en lucht de brander worden binnengevoerd, dient als mengkamer. De brandertop bestaat uit 2 concentrische cylinders van platinablik. Deze of een dergelijke constructie van de brandertop is nodig om afblazen van de vlam te voorkomen. De voortplantingssnelheid van de verbrandingsreactie is nl. bij het gebruikte gasmengsel vrij gering. De beschreven constructie heeft, vergeleken bij een constructie van het Mékèr-type, het nadeel, dat de vlam vrij onrustig brandt en een vrij grote kegel heeft. In de practijk werd hiervan weinig of geen nadeel ondervonden, daar het wapperen van de vlam door de grote demping der galvanometer bij de meting niet tot uiting komt.

De *verstuiver* is van het injecteur-type in de door *Boon* ontworpen vorm. Het constructiemateriaal is glas. De aanvoercapillairen van lucht en vloeistof kunnen gemakkelijk in de meest gunstige stand t.o.v. elkaar worden gebracht doordat zij excentrisch zijn gemonteerd in slijpstukken, die draaibaar zijn om assen die loodrecht op elkaar staan.

De luchtstroom die de verstuiving veroorzaakt en de nevel meevoert dient later tevens voor de verbranding van het gas. Het luchtverbruik bedraagt ca. 6 liter per minuut, het vloeistofverbruik ca. 10 ml per minuut. Slechts een klein deel van de opgezogen vloeistof wordt in fijne neveldruppeltjes omgezet en bereikt de vlam; het grootste deel (ca. 95 %) slaat in de kop van de verstuiver, die als expansiekamer dienst doet, tegen de wand en loopt via een heveltje zijwaarts af.

Filters en meetapparatuur.

Door midel van lenzen wordt een beeld van de vlam gevormd op de plaatsen waar zich de stralingsontvangers bevinden.

Voor meting van de intensiteit van het gele natriumlicht wordt een seleen-keerlaagcel (Megatron, type A) gebruikt in combinatie met een galvanometer (Kipp, type A 70) met kleine inwendige weerstand (50 Ω) en een gevoeligheid tot 6×10^{-9} Amp./mm/m. De stroom die men meet is van de orde van grootte van 1 μA.

Als filter wordt een cuvet gebruikt (laagdikte 1.5 cm) gevuld met kopersulfaatoplossing (57 g $CuSO_4 . 5 H_2O/l$). Dit filter heeft het voordeel dat het lichtsterk is, doch het nadeel dat het weinig selectief is; de warmtestraling en het licht van het rode K-doublet worden vrij goed geabsorbeerd, het licht van bijv. de Ca-banden echter veel minder goed (zie onder).

Daar de genoemde seleencel niet gevoelig is voor

rood licht en voor rood gevoelige keerlaagcellen indertijd niet ter beschikking stonden, wordt voor de meting van de intensiteit van het rode K-doublet gebruik gemaakt van een met gas gevulde caesiumcel (C.E. 23, Continental Electric Co) met een gelijkstroomversterker. De uiteindelijke stroommeting geschiedt met behulp van dezelfde galvanometer als bij de natriumbepaling wordt gebruikt, doch in een andere gevoeligheidstrap. De stroom die men meet is n.l. van de orde van grootte van 10—100 μA.

Als filter wordt een glasfilter gebruikt RG 2 (2 mm) van Schott und Gen. Dit filter heeft een transmissie van ca. 90 % voor golflengten > 7000 Å en van ca. 0 % voor golflengten < 7000 Å. Hierdoor en door het feit dat de gebruikte Caesiumcel gevoeliger is voor het rode en infrarode deel dan voor het overige deel van het spectrum, wordt bereikt dat Na en Ca de K-bepaling niet storen door filterlek.

Meting.

Voor de natriumbepaling wordt de te onderzoeken oplossing verdund tot een gehalte van 0.5—2 m.aeq./*l*, voor de kaliumbepaling tot een gehalte van 0.25—1 m.aeq./*l*.

Voor de bepaling van Na in serum en Na en K in urine voldoet een 100-voudige verdunning met aquadest. meestal goed. Voor de K-bepaling in serum wordt 25 × verdund met aqua dest.

Om het juiste gehalte te vinden worden de galvanometer uitslagen, die men krijgt bij verstuiven van de te onderzoeken oplossing, vergeleken met de uitslagen die men vindt bij verstuiven van oplossingen van bekend gehalte (zie onder).

Gevoeligheid der beschreven apparatuur.

Indien hieronder wordt verstaan de concentratie van Na resp. K in de te verstuiven vloeistof, die de kleinste nog duidelijk waarneembare uitslag der galvanometer (1 mm) geeft, dan is deze gevoeligheid zowel voor de natrium als de kaliumbepaling ca. 0.01 m.aeq./*l*.

IJkkrommen.

Om het juiste gehalte van een te onderzoeken oplossing te vinden is het maken van een ijkkromme noodzakelijk.

Zowel voor Na als voor K is deze ijkkromme bij lage concentraties een rechte (voor Na tot ca. 0.5 m.aeq./*l*; voor K tot ca. 0.75 m.aeq./*l*). Bij hogere dan de genoemde concentraties is het verband niet meer lineair.

De ijkkrommen zijn goed reproduceerbaar. De galvanometeruitslag, die men bij verstuiven van een oplossing van bepaalde sterkte krijgt, kan wel is waar de ene dag anders zijn dan de andere dag, doch indien men steeds de voor de verschillende concentraties verkregen uitslagen omrekent op een vast bedrag voor éénzelfde concentratie (bijv. steeds 1 m.aeq. Na/*l* = 100 mm, of 0.5 m.aeq. K/*l* = 50 mm), dan vindt men steeds dezelfde kromme. Hierdoor behoeft men bij een reeks metingen slechts 1 standaardoplossing als referentie mee te meten.

Reproduceerbaarheid.

Als maat voor de reproduceerbaarheid moge dienen, dat voor het natriumgehalte van één zelfde monster serum als gemiddelde van 10 bepalingen werd gevonden 144 m.aeq./*l* met een standaarddeviatie van 0.8 m.aeq./*l* en voor het K-gehalte 5.4 m.aeq./*l* met een standaarddeviatie van 0.08 m.aeq./*l*.

Wederzijdse emissiebeïnvloeding.

Als resultaat van een onderzoek naar de invloed van Na en Ca op de emissie van K-licht en de invloed van K en Ca op de emissie van het gele Na-licht werd het volgende gevonden.

De aanwezigheid van natriumionen in een concentratie tot 10 m.aeq. per liter te verstuiven oplossing stoort de emissie van het K-doublet niet of nauwelijks (ten hoogste 1 à 2 %). Daar ook het filterlek verwaarloosbaar is (zie boven) wordt de K-bepaling niet gestoord door natrium. Evenmin is dit het geval als calcium aanwezig is in concentraties tot 5 m.aq./*l*.

Bij de natriumbepaling liggen de verhoudingen iets anders.

De aanwezigheid van kaliumionen verhoogt de emissie van natrium een weinig. Dit effect lijkt bij kleine natriumconcentraties procentueel het grootst. Bij de natriumbepaling in serum is de fout die hierdoor ontstaat verwaarloosbaar door de hoge Na- en de lage K-concentratie. In urines, waar de verhouding Na/K meestal veel kleiner is dan in serum kan de fout groter zijn, mede door het, weliswaar kleine, filterlek. Bij een concentratie van 0.25 m.aeq. Na en 1 m.aeq. K per liter te verstuiven oplossing kan men zodoende een fout maken van ± 10 %, tenzij men voor de aanwezigheid van kalium een correctie aanbrengt.

De invloed van calcium op de emissie van natriumlicht is zeer gering en verwaarloosbaar. Het gebruikte vloeistoffilter heeft echter een vrij groot filterlek, zodat grote calciumconcentraties kunnen storen en tot hoge Na-waarden aanleiding kunnen geven. Ook deze storing is te berekenen indien het calciumgehalte der te onderzoeken oplossing bekend is. Voor de Na-bepaling in serum kan de storing door calcium verwaarloosd worden. Ook bij de bepaling in urine is deze meestal slechts gering.

De beïnvloeding van de emissie van Na resp. K door K en Ca resp. Na en Ca is dus bij de beschreven apparatuur slechts gering, hetgeen waarschijnlijk voor een belangrijk deel aan de lage vlamtemperatuur te danken is.

De invloed van andere vreemde stoffen op de emissie van de alkalimetalen is verder niet nagegaan. Slechts kan vermeld worden, dat 0.01 N zoutzuur een emissieverlagende invloed (2—5 %) heeft zowel op de K als de Na bepaling.

Storen serumeiwitten de bepaling van Na en K in serum?

Om deze vraag te beantwoorden werden een aantal monsters serum op 2 wijzen geanalyseerd: 1e) door verdunnen van het serum met aqua dest. (100 × voor de Na-bepaling, 25 × voor de K-bepaling) en direct verstuiven der verkregen oplossing; 2e) door droge verassing (bij 400—500° C) van het serum na toevoeging van zwavelzuur, opnemen van de as in aqua dest. en verstuiven van de verkregen oplossing. Tussen de op deze 2 manieren verkregen uitkomsten bleken, zowel bij de Na- als bij de K-bepaling geen significante verschillen te bestaan, zodat geconcludeerd kon worden, dat voor bepaling van Na en K in serum onteiwitten niet nodig is, althans niet bij gebruik van de beschreven vlamfotometer.

Tekortkomingen en mogelijke verbeteringen der apparatuur.

a. Cylinders met samengeperste lucht kunnen waarschijnlijk beter vervangen worden door een goede compressor met drukketel.

b. De gebruikte open manometers voor de meting van gas- en luchtdruk kunnen vervangen worden door gasstroommanometers volgens Barcroft, die het voordeel hebben van een constante gasstroom, ook bij variërende barometer-stand en veranderende weerstand der gaskanalen.

c. Het lijkt gewenst de constructie van de brandertop te veranderen (en bijv. te vervangen door een top volgens het Mékèr-principe) zodat de vlam rustiger brandt.

d. Het betrekkelijk grote filterlek van het vloeistoffilter voor de seleencel maakt het wenselijk dit te vervangen door een filter dat selectiever is, bijv. een interferentie-filter.

e. Bepaling van calcium is met deze apparatuur niet mogelijk daar de vlamtemperatuur laag is en dus de intensiteit der Ca-banden slechts gering.

[1]) Rec. trav. chim. 69, 799 (1950).

Ervaringen met de Vlamfotometer-volgens-Lange

door H. J. Peters. 536.46 : 535.24

A simple, commercially available flame-photometer is described. A method of calibration, to avoid disturbances by mutual influence of Na and K, is given. In order to increase the accuracy some ameliorations, especially in the construction of the spray, are indicated.

De vlamfotometer-volgens-*Lange* had voor ons een zekere aantrekkelijkheid door zijn grote eenvoud, waardoor het mogelijk is het laboratorium-personeel in korte tijd met het apparaat vertrouwd te maken.

Principe.

Het instrument bestaat uit een ultraverstuiver volgens *Lederle*, waaraan aangesloten een glazen brander, waarin de lucht plus de verstoven vloeistof met lichtgas wordt gemengd en vervolgens verbrand. De vlam wordt in zijn geheel door een lens, waarachter een interferentiefilter, op een seleniumfotocel afgebeeld. De photostroom wordt met een Multiflex galvanometer volgens *Lange* gemeten.

Daar de gehele vlam op de fotocel wordt afgebeeld, is het bij dit instrument van nog meer belang om lucht- en gasdruk tijdens de meting zo constant mogelijk te houden.

Om de problemen der wederzijdse beïnvloeding van natrium en kalium bij voorbaat te elimineren, ook voor het geval we een ander gas zouden gaan gebruiken, werd aan de natriumstandaarden de gemiddelde kaliumconcentratie van het serum toegevoegd en bij de kaliumstandaarden de gemiddelde natriumconcentratie. De standaarden hadden concentraties voor natrium van 280, 290 enz. tot 340 mg % en voor kalium 15, 16 enz. tot 25 mg %. Voor gebruik werden ze dan op precies dezelfde manier en met hetzelfde gedestilleerd water verdund als het te meten serum.

Het meten van het kaliumgehalte van bloedserum.

Na met een standaard-oplossing die gas- en luchtdruk gezocht te hebben waarbij de galvanometer zijn grootste uitslag gaf, werd overgegaan tot het meten van serum in een verdunning van 1 op 25. We wilden liever niet bij een kleinere verdunning meten om geen last te krijgen van viscositeits- en oppervlaktespanningsverschillen tussen standaard en meetoplossing.

Het bleek dat we met deze meetoplossing slechts een uitslag van 40 schaaldelen op een schaal van 200 op de galvanometer kregen. Dat was in de orde van grootte van 2 schaaldelen per mg % kalium in serum. Daar dit te weinig was om gedeelten van mg-procenten te schatten, hebben we evenals *Tekenbroek* en *Woldring* [1]) in de verstuiver voor de verstuivings-opening een metalen bolletje aangebracht, waar de verstoven vloeistof tegenaan gespoten wordt. Hierdoor kregen we een 50 % beter verstuifrendement. Door een nog groter bolletje (10 mm diameter) werd dit op 100 % gebracht. Verder konden we de fotostroom vergroten door achter de vlam een spiegelend oppervlak aan te brengen. Door een brander met grotere kop te nemen, kregen we een bredere vlam, waardoor de fotostroom nog meer vergroot werd, zodat we tenslotte voor 20 mg % K, verdund 1/25, een uitslag van 120 schaaldelen kregen. Bij de meting werd afwisselend het verdunde serum en de standaarden waar het verdunde serum tussen lag, verstoven.

Het meten van het natriumgehalte van bloedserum.

De natriumconcentratie van het bloed is ongeveer 15 maal zo groot als die van kalium. Daarbij komt nog dat de fotocel gevoeliger voor het gele licht is. Dit opent de mogelijkheid om het natrium bij een verdunning 1/1000 te meten; het nadeel is echter dat ev. sporen alkali-verontreiniging van het glas of van andere herkomst, 1000 maal vergroot in de uitkomst verschijnen. We verdunden dan ook niet verder dan 250 maal. Bij de meting moest de fotostroom dan wel gereduceerd worden.

Een onaangenaam verschijnsel was bij deze metingen het teruglopen van de galvanometer-uitslag. We heben getracht dit op te heffen door een waterfilter voor de cel te plaatsen, daar we dachten aan warmtestraling op de fotocel. Dit had heel weinig effect Grote verbetering werd verkregen door de verbrandingskamer van de vlamfotometer te voorzien van een afvoer naar buiten. Blijkbaar was nu door de constante trek in de branderkamer de uitslagverlagende werking opgeheven. Wel kregen we nu moeilijkheden bij stormachtig weer als de wind in de afvoer blies.

Het steeds meer toenemen van de natrium-concentratie in de werkruimte werd als mogelijke oorzaak

van het terugloop-verschijnsel door de physici afgewezen.

Voor natrium kwam één schaaldeel overeen met 0.03 mg Na/*l*.

Voor kalium kwam één schaaldeel overeen met 0.08 mg K/*l*.

Door de verstuiver werd per minuut 12.5 cm^3 vloeistof aangezogen; 3 % hiervan kwam in de vlam.

De gemiddelde afwijking was voor kalium 0.5 schaaldeel en voor natium 1 schaaldeel.

Discussie.

Dr. E. B. M. de Jong merkt op: Het teruglopen van de uitslag wordt veroorzaakt door warmte-geleiding naar de fotocel. Door een koelspiraal aan te brengen om het geleidend metaal kan men deze warmtegeleiding opheffen.

Mej. N. J. Poulie voegt daaraan toe: Door een brander te gebruiken met een Mékér-kop, waarbij de gas-toevoer boven die van de nevel zit, krijgt men betere resultaten.

Tekenbroek, J. N. en *Woldring, M. G.*, Tijdschrift v. Tandheelkunde **57**, afl. 7 (1950).

Personalia

Dr. H. Gerding heeft voor het tijdvak 1 September 1952 tot 1 September 1953 verlof aangevraagd en gekregen als lector aan de Universiteit van Amsterdam, om zich in Parijs bezig te houden met de voorbereidingen van de bouw, de inrichting, enz. van het Internationale Laboratorium voor Kernphysica (waarbij het onderzoek van de eigenschappen van de materie bij zeer hoge energieën op de voorgrond staat), dat door een samenwerking van verschillende Westeuropese staten (Noorwegen, Zweden, Denemarken, Nederland, W.-Duitsland, België, Frankrijk, Zwitserland, Italië, Joegoslavië en Griekenland) en met de steun van de UNESCO tot stand zal komen. Men hoopt in September 1953 met de bouw van dit laboratorium, waarvoor de plaats op dit ogenblik nog niet is vastgesteld, te kunnen beginnen.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

('s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

Secties

Nederlandse Vereniging voor Voedingsleer.

Programma Symposium over actuele voedingsproblemen te Bazel, 1—4 October 1952 in de Universiteit, Kollegienhaus, Peterplatz 1.

Leiding: Prof. F. Verzár.
Organisatie: „Experientia", Verlag Birkhäuser, A.G., Elisabethenstrasse 15, Basel. (Onder auspiciën van de International Union of Nutrition Sciences).

Toegang gratis. Kaarten en inlichtingen verkrijgbaar voor 1 October 1952 in het Kollegienhaus.

Programma:

30 September 20 uur: Ontvangst gasten in Hotel „Drei Könige".

1 October:

van 8 uur af: registratie.
9.00— 9.15 u.: Opening Symposium.
9.15—10.00 u.: Dr. J. Trémolières, Paris, Choix des aliments.
10.15—11.00 u.: Prof. A. I. Virtanen, Helsinki, The basis of natural foodstuffs for nutrition.
15.15—16.00 u.: Dr. D. P. Cuthbertson, Aberdeen, Microbiology of digestion with particular reference to farm animals.
16.15—17.00 u.: Prof. E. Crasemann, Zürich, Der energetische Zusammenhang zwischen Futtermenge und Futterwirkung.
20.00 u.: Diner in Restaurant Schützenhaus. Kaarten verkrijgbaar bij het kantoor Kollegienhaus, Peterplatz 1.

2 October:

9.15— 9.45 u.: Prof. E. J. Bigwood, Bruxelles, Free and combined amino acids in foodstuffs.
9.45—10.15 u.: Prof. K. Lang, Mainz, Wertverminderung von Eiweiss durch Erhitzen und Konservieren.
10.30—11.00 p.: Prof. K. Bernhard, Basel, Leberverfettungsverhindernde Faktoren der Nahrung.
15.00—15.30 u.: Prof. K. Thomas, Göttingen, Fütterungsversuche mit synthetischen Fettsäuren.
15.30—16.00 u.: Prof. O. Högl, Bern, Beimengungen fremder Stoffe zu Lebensmitteln.
16.15—17.00 u.: Prof. E. Abramson, Sweden, Tomteboda, Addition to foods including contaminations with toxic substances.

3 October:

9.15—10.00 u.: Dr. S. J. Folley, Shinfield, Reading, The use of hormones for nutrition.
10.00—10.15 u.: Prof. A. B. L. Beznák, Birmingham, Dietary fat, work and growth.
15.00—15.45 u.: Dr. L. J. Harris, Cambridge, Vitamins and their practical significance.
15.45—16.30 u.: Prof. H. Dam, Cobenhavn, Manifestation of vitamin E deficiency and the mode of action of vitamin E.

4 October:

9.15—10.00 u.: Prof. H. D. Cremer, Mainz, Mineralien als Nahrungsbestandteile.
10.00—10.30 u.: Prof. V. Demole, Lausanne, Le Fluor dans l'alimentation; mode d'action, effet anticarie.
15.00—15.45 u.: Dr. W. R. Aykroyd, UN, Roma, The nutrition work of FAO; current activities and problems.
15.45—16,15 u.: Prof. A. G. van Veen, Roma, Research problems of local foods to be used in suppletary feeding schemes.

Chemische Kringen

Nijmeegse Chemische Kring. Op 7 October a.s. houdt Drs. *H. van Genderen,* verbonden aan het Rijksinstituut voor de Volksgezondheid, een voordracht over: *Pharmacologie van bestrijdingsmiddelen voor plantenziekten.*

De bijeenkomst begint om 20.00 uur en vindt plaats in de bovenzaal van Restaurant Normandie, Keizer Karelplein. Introductie gaarne toegestaan.

Ingezonden

Het congres der Rubber Division.

Geachte Redactie,

Met zeer veel genoegen las ik in het „Chemisch Weekblad" van 14 Juni l.l., blz. 430, Dr. *Houwink*'s verslag van het congres der „Rubber Division" van de „American Chemical Socieity", in April van dit jaar gehouden in Cincinnati. Ik ben dan ook zeer begaan met Dr. *Houwink*'s beproevingen, speciaal met de noodzakelijkheid om, na al dat ijskoude water te hebben gedronken, nog zijn jasje te moeten uittrekken!

Ik geloof echter niet dat de lezer de juiste indruk heeft gekregen uit dit verslag van de betekenis van het congres. De rubber divisie is een groep van practische industriële scheikundigen, die meestal apart van meer wetenschappelijk ingestelde groepen vergaderen. De wetenschappelijke voordrachten op dit gebied worden dan ook voor de „Polymer Division" of voor andere groepen gehouden. Dit verklaart waarom Dr. *Houwink* het peil der lezingen niet hoog vond.

Dr. *Houwink*'s opmerkingen over het mengen van scheikundigen en technologen met zakenmensen zijn van meer dan incidentele betekenis. Het feit, dat in de Verenigde Staten op

de technische congressen zakenlui en technici vrij met elkaar omgaan is blijkbaar een doorn in het oog van Dr. *Houwink*, die daarin een afbreuk ziet van de waardigheid der scheikundigen. Ik geloof nu dat Dr. *Houwink* de plank geheel mis heeft geslagen en deze vrije omgang, integendeel, een groot voordeel is, waaraan men in Europa een voorbeeld moest nemen.

De Amerikaanse vertegenwoordigers van leveranciers zijn thans, vrijwel zonder uitzondering, vakmensen met vaak jarenlange fabriekservaringen, naast een volledige opleiding als scheikundige. De tijd is hier nl. voorbij dat een ieder met een aantrekkelijke persoonlijkheid en „flux de paroles" verkoper worden kan. Men eist hier als verkopers technici die waardevolle inlichtingen en suggesties aan de verbruikers kunnen geven over hun producten en de toepassingen hiervan. Deze „leverancier" gaat dan ook direct in de fabriek, naar laboratorium of productie-afdeling. Hij spreekt de taal van de scheikundigen en bedrijfsleiders en de officiële inkoper heeft slechts een administratieve functie.

De betekenis van zulk een industrial congres is niet zo zeer, zoals Dr. *Houwink* verwachtte, lezingen aan te horen, maar hoofdzakelijk door persoonlijk contact de laatste toepassingen en de nieuwste snufjes te horen. De joviale kameraadschappelijke geest, zelfs tussen chemici van concurrerende firma's, werkt dit zeer in de hand. Daar men hier maar weinig geheimhouding kent, wordt deze samenwerking officieel toegejuicht. Dit is dan ook de reden waarom de ondernemingen hun personeel vaak met grote kosten naar deze congressen sturen, daar de lezingen altijd tevoren in druk verschijnen als „preprints", en het aanhoren van de discussie zeker niet het voornaamste onderdeel van het congres is.

Het is dan ook interessant om in dit verband het artikel over de Achema X te lezen, dat in het „Chemisch Weekblad", merkwaardigerwijze, op Dr. *Houwink*'s verslag volgt. In een der voordrachten wees de heer *Gérard* erop dat de productiviteit in de Verenigde Staten tweemaal groter is dan in Europa. Hij toonde aan dat een van de redenen daarvan de intensieve samenwerking is, waardoor de resultaten van wetenschappelijk onderzoek spoedig aan ieder bekend zijn, terwijl in Europa alles angstvallig geheim wordt gehouden. Als weg tot verbetering voor Europa wijst de heer *Gérard* o.a. op persoonlijk contact door jaarlijkse samenkomsten!

De practijk heeft toch wel bewezen dat de Amerikaanse productie haar tegenwoordige hoogte heeft bereikt door een snelle en ongehinderde industriële toepassing van nieuwere ideeën in wetenschap en techniek, in tegenstelling met de meer conservatieve, „afwachtende" houding in Europa. Een van de redenen waarom men in de Verenigde Staten zo spoedig nieuwere opvattingen aanvaardt is het vlotte vooruitstrevende karakter van de zozeer gesmade „zakenman", die ten slotte de beslissing neemt en het nodige geld ervoor moet neertellen, teneinde de door de deskundige aanbevolen verbeteringen te kunnen aanbrengen. Hier te lande ontvangen deze zakenmensen, die tenslotte oorspronkelijk eenzelfde verantwoordelijkheid en visie hebben als hun Europese collega's, een belangrijk deel van hun „opvoeding" tijdens congressen als het hierboven bedoelde. Het samengaan van technici en administratieve leiders werkt hier tot heil van het bedrijf.

Ik ben er van overtuigd dat Dr. *Houwink's* conclusie, dat de kracht van de Europese technische congressen berust op een scheiding van technische en zakelijke leiding, op grond der Amerikaanse ervaring niet te rechtvaardigen is. De vooruitgang van de Europese techniek, waarop de welvaart van het volk berust, is te belangrijk om geremd te worden door een „ivoren toren" houding en een misplaatst gevoel van „waardigheid" der scheikundigen. Zelfs al zouden de jasjes erbij uitgetrokken moeten worden!

Andries Voet.

Borger, Texas, U.S.A.

Naschrift.

Gaarne dank ik de Redactie voor de gelegenheid om op Dr. *Voet*'s opmerkingen een kort antwoord te geven.

Ik weet zeer wel uit eigen ervaringen, dat er in Amerika ook zeer veel goede congressen gehouden worden. Ik heb echter slechts over mijn ervaring inzake *„dit"* congres gerapporteerd (ik schreef immers: „dat het gebodene in dit geval povertjes was").

Ik heb zelfs niet eens bedoeld tot uitdrukking te brengen, dat het congres „niet wetenschappelijk" was. Ook een congres van practische industriële scheikundigen kan op een hoog peil staan, doch dat was hetgeen ik miste in Cincinnati.

Laten de Amerikanen hun ogen open houden; ik woonde enige maanden geleden in Duitsland een vergelijkbaar congres van practische industriële chemici bij, waarvan mijn oordeel over het niveau geheel anders was.

Het tweede punt is het mengen van de chemici met de „zakenmensen". Daartegen kan Dr. *Voet* in mijn stuk geen enkel bezwaar vernemen. Men kan zelfs in mijn verslag lezen „dat ik het persoonlijk contact van chemicus tot chemicus als een belangrijk punt zie en dat ik zelf opnieuw aan den lijve ondervonden heb hoe belangrijk dit is".

Zoals vanzelf spreekt geldt dit ook ten opzichte van chemici, die als verkoper fungeren, immers, deze functie kennen en waarderen wij in Europa ook reeds lang en op ruime schaal.

Neen, *mijn bezwaar gaat tegen het milieu, waarin de verkopende firma's dit contact proberen te trekken.* Het zijn, wat ik noemde „de zoetelijk lokkende suites, waar een ieder welkom is om een drankje (of meer) te komen halen". In deze suites treft men, vooral onder de hogere gastheren, zeker niet uitsluitend chemici aan en het is uitsluitend dit soort contact waartegen mijn opmerkingen zich richtten en waartegen ik meen, dat terecht de inkoopafdelingen der meeste Hollandse fabrieken bezwaar zullen hebben.

Dit alles heeft dus niets te maken met meer of minder geheimhouding tussen chemici onderling. De openheid in Amerika tussen chemici juich ik ten zeerste toe, evenals de joviale kameraadschappelijke geest, waarover Dr. *Voet* schrijft. Die vindt men gelukkig bij ons ook steeds meer en juist daarvoor zijn zulke congressen zeer goed, doch ik zie niet in, dat daarvoor nodig is, dat leveranciers kwistig in hun salons drankjes weggeven, waardoor de stemming tussen leverancier en verbruiker 's avonds om 8 uur reeds „bijzonder" joviaal en kameraadschappelijk is.

Waar tenslotte Dr. *Voet* zijn opmerking vandaan haalt, dat mijn conclusie zou zijn, „dat de kracht van de Europese congressen berust op een scheiding van technische en zakelijke leiding" is mij een volkomen raadsel; ik heb alleen, zoals zo juist gerecapituleerd, bezwaar aangetekend tegen de „sfeer waarin".

R. Houwink.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 37.

Chemische Industrie C. T. Stork & Co., N.V., te Hengelo-O., roept sollicitanten op voor de functie van Chef van het Researchlaboratorium.

Lips' Scheepsschroevengieterij N.V. te Drunen vraagt voor haar metaalbedrijf een physico-chemicus.

Het Chemisch-technisch Adviesbureau Dr. J. Rinse & W. Dorst, Haarlem vraagt een verf-chemicus (Dr., Drs. of Ir.). Leidende functie.

De Octrooiraad te 's-Gravenhage vraagt chemische ingenieurs (event. met physisch-chemische oriëntatie).

Verbetering

Op blz. 681 dient in de inhoud onder „Ingezonden" de naam van de inzender te luiden: Dr. P. G. Meerman.

Agenda van vergaderingen

26—28 Sept.	Gesellschaft Deutscher Chemiker (Bruhswijk). Chemie-Dozenten-Tagung. Zie Chem. Weekblad pg. 538.
26 Sept.	Idem. Gedächtnisstunde für van 't Hoff. Zie Chem. Weekblad pg. 679.
27 Sept.—9 Oct.	4e Internationaal Kunststoffencongres (Turijn). Zie Chem. Weekblad pg. 538.
2—8 Oct.	Gesellschaft Deutscher Chemiker (Freiburg). Chemie-Dozenten-Tagung. Zie Chem. Weekblad pg. 538.
9 Oct.	Idem. Gedächtnisstunde für Emil Fischer te Euskirchen. Zie Chem. Weekblad pg. 679.
15 Oct.	Zevende technische dag op Verfgebied te Utrecht. Zie Chem. Weekblad, pg. 694.
18 Oct.	Zesde Amsterdamse Universiteitsdag. Zie Chem. Weekblad, pg. 694.
1—4 Oct.	Symposium over actuele voedingsproblemen te Bazel. Zie Chem. Weekblad pg. 711.
21—23 Oct.	Vochema, Rotterdam. Zie Chem. Weekbl., blz. 417.
7 Oct.	Nijmeegse Chemische Kring (Nijmegen): Drs. H. van Genderen, Pharmacologie van bestrijdingsmiddelen voor plantenziekten. Zie Chem. Weekblad pg. 711.