

DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA EFECTIVA DEL PLASMA UTILIZANDO EL Fe COMO ELEMENTO TERMOMÉTRICO

Jorge González Alonso. Ministerio Educación Sup. (MES)
Fernando Berti Pérez. Centro Nacional de Investigaciones
Científicas (CENIC)
Elieser González Pérez (ISPEJV)

RESUMEN

Con la ayuda de un modelo de arco, se analizan teóricamente las temperaturas efectivas que se determinarían con líneas de Fe. Se comprobó experimentalmente la posible autoabsorción en el rango de 0,5 a 55 % de Fe_2O_3 , para 130 líneas de Fe, a las que se le asignan valores de probabilidades de transición reportados por C.H. Corliss y J.L. Tech.

Se propone un grupo de líneas de Fe que pueden utilizarse para la determinación de la temperatura del plasma en muestras con una concentración máxima de un 55 % de Fe_2O_3 .

ABSTRACT

With the aid of an arc model, the effective temperatures that would be obtained with Fe spectral lines are analyzed. The possible selfabsorption is experimentally proved in the concentration range from 0,5 to 55 % Fe_2O_3 for 130 Fe spectral lines. Transition probability values are ascribed according to G. H. Corliss and J. L. Tech. A group of Fe spectral lines is proposed for the plasma temperature determination in samples with a maximal concentration of 55 % Fe_2O_3 .

INTRODUCCIÓN

La determinación espectrográfica de la temperatura del plasma resulta necesaria para investigar los procesos físico-químicos que se operan en éste, y por ende se ha convertido en una técnica habitual en la preparación de los diferentes métodos que utilizan el análisis espectral de emisión.

La validez del valor de la temperatura determinado de esta forma se basa en que puede considerarse la existencia de equilibrio térmico local. Esta consideración es válida para el arco de corriente directa y alterna a presión atmosférica normal. (1,2,3)

Los criterios para la selección de un par termométrico han sido bien establecidos, así como la interpretación de los resultados de tales determinaciones espectrográficas de la temperatura, a partir del denominado valor efectivo de la misma. (4)

El objetivo de este trabajo es la investigación sistemática, tanto teórica como experimental, de las particularidades del Fe como especie termométrica.

La utilización de este elemento puede resultar de importancia en el estudio de diferentes materiales geológicos, ya que posee un potencial de ionización relativamente alto (7,87 eV), es relativamente abundante en la mayor parte de las rocas ígneas, (5) y sus probabilidades de transición han sido determinadas con relativa precisión. (6,7) Se han recomendado también algunas líneas de este elemento para ser utilizadas en el rango de concentración de 0,2 a 23 % del mismo (8).

En el caso particular de los minerales cubanos resulta de interés la investigación sistemática de la posibilidad de aplicación del Fe como especie termométrica para un rango de concentración de hasta un 50% por lo menos.

PARTE TEÓRICA

La utilización de un modelo de arco para el cálculo de la temperatura efectiva ha sido descrito con todo detalle por Boumans (4).

En el presente trabajo se utilizó como modelo de arco el propuesto por Krinberg y utilizado por Smirnova para la determinación de la relación entre los parámetros efectivos del plasma de la descarga y sus valores sobre el eje^(9,10).

Mediante el modelo puede calcularse la temperatura a una distancia dada del centro del arco, si se conoce en éste, mediante la expresión :

$$T(r) = T_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right) \quad 1)$$

donde:

r es la distancia al centro del arco,

T_0 es la temperatura en el centro del arco, y

R es la distancia a la cual la temperatura es la mitad de la temperatura en el centro del arco.

La esencia del cálculo consiste en hallar la dependencia del poder emisorio, de una línea de un elemento dado, de la distancia r , a partir de :

$$\log J_{qp} = \log C_{qp} + \log n_j + \log (1 - \alpha_j) - \frac{5040}{T} V_q - \log Z_{aj} \quad 2)$$

donde :

J_{qp} es el poder emisorio por unidad de volumen y ángulo sólido para la transición del nivel q al p ,

n_j es la concentración de partículas del elemento j ; en este caso se supone que el elemento está distribuido uniformemente a lo largo de cualquier sección transversal del arco⁽¹¹⁾.

α_j es el grado de ionización del elemento j ,

V_q es el potencial de excitación de la línea,

T es la temperatura del plasma,

Z_{aj} es la función de partición del átomo del elemento j ,

C_{qp} es una constante dada por:

$$C_{qp} = \frac{1}{4\pi} g_p A_{qp} h \nu_{qp}, \text{ donde:}$$

g_q es el peso estadístico para los estados superiores del átomo,

A_{qp} es la probabilidad relativa de transición espontánea de q a p ,

h es la constante de Planck, y

ν_{qp} es la frecuencia de las líneas espectrales emitidas por transiciones electrónicas del estado q al p del átomo.

El problema consiste, por tanto, en calcular las dependencias $\alpha_j(r)$, $T(r)$ y $Z_{aj}(r)$.

La primera de ellas se calcula a partir de la conocida expresión:

$$\log \frac{\alpha_j}{(1 - \alpha_j)} = - \log n_e + \frac{3}{2} \log T - \frac{5040}{T} V_{ij} + \log \frac{Z_{ij}}{Z_{aj}} + 15,684 \quad 3)$$

donde :

n_e es la concentración de electrones,

V_{ij} es el potencial de ionización del elemento j , y

Z_{ij} es la función de partición del ión del elemento j .

La dependencia $n_e(r)$ se calcula a partir del modelo propuesto por Boumans, en el cual

$$n_e(r) = n_e(0) \exp(-c (d - T_0)r^2) \quad (4)$$

con $c = 10^{-4} \text{ mm}^{-2} \text{ grad}^{-1}$ y $d = 7500^\circ\text{K}$.

Las constantes c y d se calculan, teniendo en cuenta que $n_e(r)$ disminuye a $\frac{1}{10} n_e(0)$ para 4000°K . (4)
 $T(r)$ se calcula a partir de la fórmula 1).

El cálculo de $Z_{e_j}(r)$ y $Z_{i_j}(r)$ representa un obstáculo, que puede obviarse si se consideran los factores de corrección que se derivan de los conceptos de potencial de ionización y excitación aparentes (12).

Una vez calculado $J_{qp}(r)$, se obtienen los valores de las intensidades de las líneas para los dos tipos de enfoque del arco fundamentales, a partir de la expresión :

$$I_h = 2 \int_0^\infty J(r) dr \quad (5)$$

para el arco enfocado en la hendidura del espectrógrafo, y de :

$$I_c = 2\pi \int_0^\infty rJ(r) dr \quad (6)$$

para el arco enfocado en el lente colimador del espectrógrafo (4,13).

Con los valores para las intensidades de un par de líneas se calcula la temperatura efectiva del plasma, a partir de la expresión usual :

$$T = \frac{5040 (V_{qa} - V_{qb})}{\log \frac{(gq A_{qp})_a}{(gq A_{qp})_b} - \log \frac{(\lambda_{qp})_a}{(\lambda_{qp})_b} - \log \frac{I_a}{I_b}} \quad (7)$$

En la figura 1. se representan los valores calculados de J_{qp} para la línea 307,6 nm de Zn y una línea hipotética de Fe a los 300,0 nm y con 4,00 eV de potencial de excitación, para las temperaturas de 6500°K y 5500°K . Del gráfico se obtiene, que a una temperatura de 6500°K en el centro, el poder emisor máximo de la línea de Fe, a diferencia del comportamiento de la de Zn, se desplaza del centro.

En la fig. 2 se representa $T(r)$ calculado de acuerdo con la expresión 1). Se indican, además, los valores de temperatura efectiva calculados con el par de líneas de Zn 307,2/307,6 nm y un par de líneas hipotéticas de Fe de 300,0 nm (4,00 eV) y de 300,5 nm (7,00 eV).

En la tabla 1 se presentan los resultados numéricos de este cálculo. En esta tabla observamos, que los valores de la temperatura efectiva del plasma calculados con el Fe re-

sultan siempre menores; aunque, para las temperaturas en el eje inferiores a 6000°K , no resultan diferencias de consideración.

El resultado obtenido confirma el hecho de que un elemento termométrico particular suministra información en cuanto a la temperatura de la zona en la cual se excita. A temperatura elevada, el Zn con alto potencial de ionización se excita en el centro del plasma, mientras que el Fe, con potencial de ionización menor, lo hace alejado del centro.

PARTE EXPERIMENTAL

De la tabla de líneas espectrales⁽¹⁴⁾, se le asignaron valores de las probabilidades de transición⁽⁷⁾ a 645 líneas, en el rango de 336,0 a 253,0 nm.

Los espectros se tomaron y evaluaron con los siguientes equipos y condiciones experimentales :

- Espectrógrafo PGS-2 de la Karl Zeiss, Jena, con red de 650 cortes por mm, sistema de iluminación de 3 lentes (enfoque en el colimador) y ancho de hendidura de 20 micras.
- Excitación: 10 Amperes, corriente directa, tiempo de exposición 2 min.
- Registro: Placas ORWO WU-3, revelador fotográfico fórmula KODAK D-19, tiempo de revelado 5 min a $18 \pm 5^{\circ}\text{C}$, fijándose las placas en fórmula KODAK F-5.
- Fotometría: Fotómetro rápido G-II de la Karl Zeiss, Jena.

- Electrodo con diámetro interno del canal de 3 mm, profundidad 6 mm, ancho de pared 1 mm y largo de la parte torneada 7 mm.

- Muestras. Se prepararon muestras patrones para concentraciones de Fe en el rango de 0,5 a 55%, con polvo de grafito y Fe_2O_3 espectralmente puro.

De los experimentos realizados se seleccionó un grupo de 43 líneas con potencial de excitación entre 4 y 5 eV y valores de las probabilidades de transición entre 0,03 y 0,49; y se tomaron 87 líneas con potencial de excitación de 6,4 eV o mayor y probabilidades de transición mayores de 10.

Para éstas 130 líneas se confeccionaron los gráficos de graduación, determinando la posible autoabsorción, rango útil, correlación, y realizando la prueba de linealidad según Nalimov⁽¹⁵⁾. De acuerdo con esto, en la tabla 2 se recomienda un grupo de líneas que pueden utilizarse para muestras con concentración de Fe_2O_3 en el rango de 5 a 55%.

En la tabla 3 se brindan los resultados para la determinación de la temperatura del plasma para las muestras con concentración de 10,25 y 50% de Fe_2O_3 . En este caso se determinó, para 12 espectros de cada muestra, la temperatura con el par de líneas de Zn 307,2/307,6. Para evitar la interferencia con las líneas de Fe a alta concentración, se utilizó el espectrógrafo PGS-2 con el doble paso.

En la tabla 3 se puede observar que las diferencias entre las temperaturas determinadas experimentalmente con Zn y Fe resultan algo mayores que las obtenidas teóricamente. Esto resulta comprensible si se considera, además de las simplificaciones indicadas del modelo teórico, que éste no tiene en cuenta los fenómenos de transporte.

Para la obtención de los valores de temperatura que aparecen en esta tabla se utilizaron solo las líneas con longitudes de onda de 261,28; 263,26; 289,38; 305,31, 325,44; 315,63 nm. De igual forma pueden utilizarse pares de líneas como: 315,63/261,87 (5490 ± 70 °K para 50 % de Fe_2O_3), 315,63/261,28 (5250 ± 80 °K para 50 % de Fe_2O_3).

CONCLUSIONES

Hemos presentado un cálculo con un modelo teórico de arco que permitió obtener el poder emisor para un par de líneas de Fe, con potenciales de excitación de 4 y 7 eV y compararlo con el par termométrico habitual de Zn (307,2/307,6 nm).

Los cálculos realizados permiten concluir :

- Para una temperatura de 6500 °K en el centro del arco, con las líneas de Fe se determinarían temperaturas de 6060 °K, para el enfoque del arco sobre la hendidura del espectrógrafo, y de 5770 °K para el enfoque en la lente del colimador. Estas temperaturas resultan menores que las que se determinarían con el Zn, en ambos casos:

Para temperaturas en el eje de 6000 °K y 5500°K, la diferencia entre las temperaturas que se determinarían con las líneas de Zn y Fe resultaría despreciable. Tal característica se justificó al comparar los poderes emisivos de las líneas de ambos elementos para 6500, 6000 y 5500°K.

- Aunque el modelo utilizado no considera todas las complejidades de la excitación y el transporte, si nos brinda un criterio para conocer el rango posible en que pueden obtenerse diferentes temperaturas efectivas con ambos elementos.

- El trabajo experimental realizado permite recomendar, en el rango de 253,0 a 336,0 nm, un grupo de líneas de Fe libres de autoabsorción, de las que pueden combinarse diferentes pares termométricos, o utilizarse un grupo de ellas para la determinación de la temperatura efectiva del plasma en muestras con contenido de hasta un 55 % de Fe_2O_3 .

En la tabla 3 se puede observar que las diferencias entre las temperaturas determinadas experimentalmente con Zn y Fe resultan algo mayores que las obtenidas teóricamente. Esto resulta comprensible si se considera, además de las simplificaciones indicadas del modelo teórico, que éste no tiene en cuenta los fenómenos de transporte.

Para la obtención de los valores de temperatura que aparecen en esta tabla se utilizaron solo las líneas con longitudes de onda de 261,28; 263,26; 289,38; 305,31, 325,44; 315,63 nm. De igual forma pueden utilizarse pares de líneas como: 315,63/261,87 (5490 \pm 70 °K para 50 % de Fe₂O₃), 315,63/261,28 (5250 \pm 80 °K para 50 % de Fe₂O₃).

CONCLUSIONES

Hemos presentado un cálculo con un modelo teórico de arco que permitió obtener el poder emisor para un par de líneas de Fe, con potenciales de excitación de 4 y 7 eV y compararlo con el par termométrico habitual de Zn (307,2/307,6 nm).

Los cálculos realizados permiten concluir:

- Para una temperatura de 6500 °K en el centro del arco, con las líneas de Fe se determinarían temperaturas de 6060 °K, para el enfoque del arco sobre la hendidura del espectrógrafo, y de 5770 °K para el enfoque en la lente del colimador. Estas temperaturas resultan menores que las que se determinarían con el Zn, en ambos casos:

- Para temperaturas en el eje de 6000 °K y 5500°K, la diferencia entre las temperaturas que se determinarían con las líneas de Zn y Fe resultaría despreciable. Tal característica se justificó al comparar los poderes emisivos de las líneas de ambos elementos para 6500, 6000 y 5500°K.
- Aunque el modelo utilizado no considera todas las complejidades de la excitación y el transporte, si nos brinda un criterio para conocer el rango posible en que pueden obtenerse diferentes temperaturas efectivas con ambos elementos.
 - El trabajo experimental realizado permite recomendar, en el rango de 253,0 a 336,0 nm, un grupo de líneas de Fe libres de autoabsorción, de las que pueden combinarse diferentes pares termométricos, o utilizarse un grupo de ellas para la determinación de la temperatura efectiva del plasma en muestras con contenido de hasta un 55 % de Fe₂O₃.

TABLA 1

ENFOQUE	T ₀ = 6500 °K		T ₀ = 6000 °K		T ₀ = 5500 °K	
	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe
Hendidura del Espectrógrafo	6250	6060	5780	5720	5260	5190
Lente del colimador	5980	5770	5550	5540	5150	5140

TABLA 2

λ (nm)	eV	sq A _{qp}	Rango (% Fe ₂ O ₃)
322,91	3,96	0,03	5 - 45
282,71	4,44	0,04	5 - 45
261,87	4,73	0,18	5 - 55
261,28	4,79	0,15	10 - 55
263,26	4,79	0,19	5 - 55
301,42	5,07	0,15	2,5- 55
289,38	5,27	0,12	10 - 55
305,31	6,49	13,3	5 - 65
289,45	6,56	30,8	5 - 55
299,04	6,87	582	5 - 35
294,84	6,93	40	5 - 35
319,06	6,93	13,7	2,5- 55
325,44	7,08	148	2,5- 55
270,86	7,13	113	5 - 35
315,63	7,17	51	10 - 55
314,04	7,19	35	10 - 45

TABLA 3

Concentración de Fe ₂ O ₃	T (°K) Zn 307,2/307,6	Grupo de líneas de Fe (ver texto)
10	6250 ± 70	5640 ± 50
25	6250 ± 90	5780 ± 60
50	6090 ± 40	5470 ± 45

BIBLIOGRAFÍA

- (1) P.W.J.M. Boumans, XIV Coll. Spectrosc. Int. Debrecen, Hungary, 23 (1967).
- (2) K.H. Krysmanski, Ann. Phys. 7, 162 (1965).
- (3) D.V. Gurevich, I.V. Poimoshenski, Opt. i Spectroscopia 15, 587 (1963).
- (4) P.W.J.M. Boumans, "Theory of spectrochemical excitation", Hilger and Watts, L.T.D. London (1966).
- (5) K. Rankama, Th. G. Sahama, "Geochemistry", University of Chicago Press, Chicago (1950).
- (6) C.H. Corliss, W.R. Bozman, "Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements", Monograph 53, U.S. Govt. Printing Office, Washington D. C. (1962).
- (7) C. H. Corliss, J. L. Tech, "Oscillator Strengths and Transition Probabilities for 3288 Lines of Fe (I)", Monograph 108, U.S. Govt. Printing Office, Washington D. C. (1968).
- (8) D. W. Golightly, A. F. Dorzopf Jr., C.P. Thomas, Spectrochimica Acta 32 B, 313 (1977).
- (9) I. A. Krinberg, E.V. Smirnova, Nauka Sib Otd, Novosibirsk, Serie Técnica 13, 8 (1968).
- (10) E. V. Smirnova, Spektrosk. Be Primen Geofiz Khim, Nauka Sib Otd, Novosibirsk, 54 (1975).
- (11) L. De Galan, J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer 5, 735 (1965).

- (12) P. W. J. M. Boumans, *Spectrochimica Acta* 23 B, 559 (1968).
- (13) Ya. D. Reichbaum, "Análisis espectral de emisión en Geoquímica" (en ruso), Nauka, Novosibirsk, 1976.
- (14) A. N. Zaidel, V. K. Prokofiev y otros, "Tabla de líneas espectrales", Nauka, Moscú, 1969.
- (15) U.V. Nalimov, "The application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis", Addison Wesley, Massachusetts, 1963.

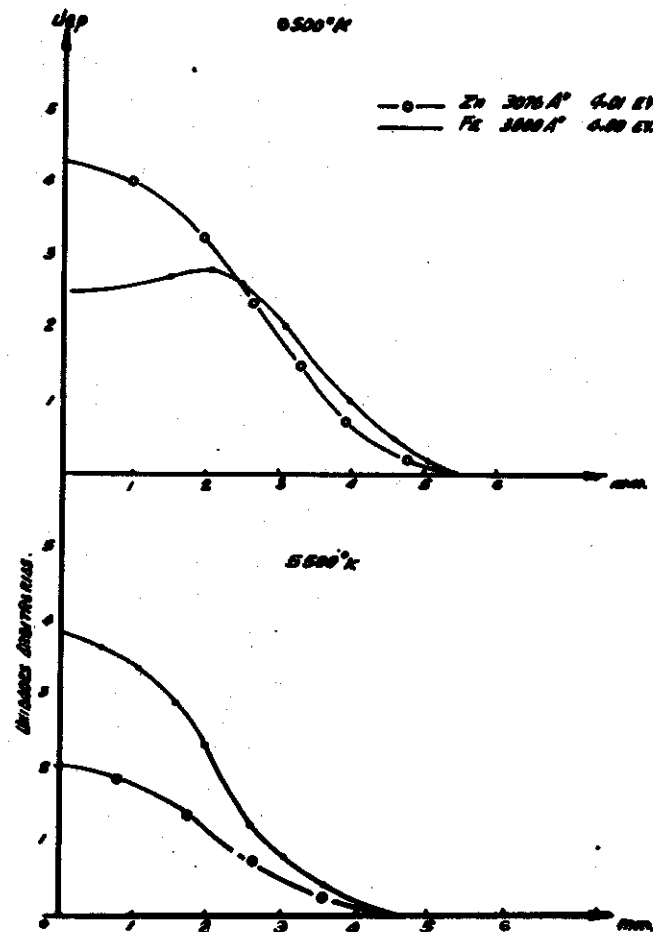
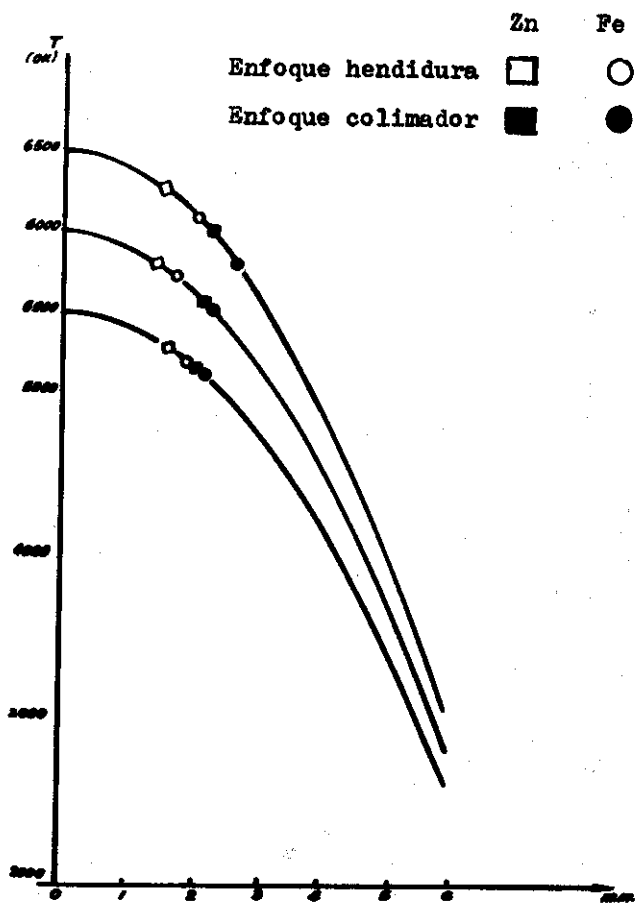


Fig. 1 Distribución radial del poder emisivo para líneas atómicas de Zn y Fe.



Distancia r al centro del arco.

Fig. 2 Distribución radial de la temperatura de acuerdo con el modelo de arco (Fórmula 1)