

Spektrochemische Spurenelementbestimmung in Kalksteinen. I. Lösungsspektrochemische Bestimmung mit Kapillarelektroden*

M. MATHERNY und N. PLIEŠOVSKÁ

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Hüttenmännischen Fakultät
der Technischen Hochschule, 043 85 Košice*

Eingegangen am 14. März 1972

Es wurde eine emissionsspektrochemische Methode für die Spurenelementbestimmung in Kalksteinen und verwandten Materialien entwickelt. Die aufgelösten Kalksteinproben wurden in Kapillarelektroden und im Wechselstromabreißbogen angeregt. Die gesamte Leistungsfähigkeit der Methode wurde durch ein komplettes statistisches Verfahren verfolgt und beurteilt.

A new emission spectroscopic method for the determination of trace elements in limestones and similar materials was developed. The dissolved samples were excited in vacuum cup electrodes in a.c. arc. The general efficiency of the method was followed and evaluated by a comprehensive statistic procedure.

Die Vorteile der Anwendung der Lösungsspektrochemie für die Analyse von Haupt- und Nebenkomponenten in Kalksteinen wurden bereits in einem früheren Artikel ausführlich erörtert [1]. Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß die relative Präzision der Konzentrationsbestimmung unterhalb des Grenzwertes von $\pm 5\%$ erhaltbar ist. Die Anregung im Wechselstromabreißbogen in Kapillarelektroden [2, 3] bietet jedoch auch günstige Bedingungen für die Spurenelementbestimmung. Deshalb wurden für diese Anregungsart die Wertungsgrößen für die Bestimmung von Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V und W studiert. Die ausgearbeitete Methode beschränkt sich auf den Massenverhältnissbereich von 0,2% bis $10^{-4}\%$.

Experimenteller Teil

Für die Anregung von Lösungen wurden Kapillarelektroden [4, 5] angewendet, da ihre Bedienung sehr einfach ist, und bereits einige verallgemeinernde Studien über ihre Anwendungsmöglichkeiten vorliegen [6–8]. Die Vorbereitung der Lösung für die Analyse wurde auf gleiche Weise wie bei der Analyse von Haupt- und Nebenkomponenten [1] durchgeführt. Dadurch ist es möglich, an einer Grundlösung der Probe mit zwei getrennten Expositionen gleich auch die Spurenelemente zu bestimmen. Die allgemeinen, optischen und Anregungsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Tabelle 2 enthält die untersuchten Spektrallinien samt deren bedeutendsten Parametern laut Literaturangaben [9, 10].

* Vorgetragen an der 11. Sitzung des Arbeitskreises für Atomspektroskopie der Tschechoslowakischen Spektroskopischen Gesellschaft in Košice, am 5. November 1971.

Tabelle 1

Experimentelle Bedingungen der Lösungsanalysen von Kalksteinen

A. Allgemeine und optische Angaben

Spektrograph	Plangitterspektrograph PGS-2 (Zeiss, Jena) $m = 1$, $D = 7,26 \text{ A mm}^{-1}$ von 230 nm bis 390 nm
Wellenlängenbereich	dreilinsig mit Zwischenabbildung
Abbildungsart	3,2 mm
Abbildungsblende	0,040 mm
Spaltbreite	Graphit, VEB Elektrokarbon, Topoľčany
Elektrodenmaterial	SU-404 B, Kapillarelektroden
Trägerelektrode	SU-202
Gegenelektrode	4,0 mm
Elektrodenabstand	ORWO, WU-2, Blau-Hart
Emulsion	ORWO, F-43, Final-Feinkorn; 10 Minuten, 20°C
Entwickler	

B. Anregungsbedingungen

Anregungsart	thermisch gezündeter Wechselstrombogen [19]
Anregungsquelle	Generator DG-1
Primärspannung	220 V
Primärintensität	11–12 A
Exposition	$5 \times 15 \text{ Sek.}$

Tabelle 2

Angewandte Spektrallinien und deren Parameter

Element	Wellenlänge λ [nm]	Intensität im Cu-Bogen	Ionisations- spannung [eV]	Anregungs- spannung [eV]
<i>Linien der analytischen Elemente</i>				
Al I	308,21	320	5,99	4,02
Al I	309,27	650	5,99	4,02
Cr I	302,15	360	6,76	5,13
Cu I	327,39	2500	7,72	3,78
Fe I	302,11	160	7,86	4,16
Mn I	279,48	800	7,43	4,44
Mn I	279,82	650	7,43	4,44
Mn I	280,11	480	7,43	4,43
Ni I	300,25	320	7,63	4,16
V II	292,40	320	6,74	4,63
W I	294,44	300	7,98	4,57
<i>Linien der Bezugselemente</i>				
Co I	271,60	10	7,88	6,60
Co I	304,40	160	7,88	4,07

Die Auswahl von optimalen Linienpaaren wurde durch eine Serie von statistischen Verfahren, die in Form von verknüpften Rechenprogrammen zusammengefaßt sind [11–16], durchgeführt. Es wurde erstens die Streudiagrammtechnik [11] für die vorläufige Überprüfung der geordneten Linienpaare angewendet. Weiter wurden diese auf

die Linienhomologie [12] getestet. Diese Prozeduren umfassen die Rechenprogramme SD-LM-69 bzw. SD-LM-70 [13]. Zweitens wurden die Kalibrationsfunktionen $JY = f(C_x)$ durch weitere verknüpfte Rechenprozeduren optimalisiert. Diese sind in Form von Rechenprogrammen AF-LM-69 [14], NG-LM-70 [15], LIN-LM-71 und PNG-LM-71 [16] bearbeitet. Die Tabellen 3 bis 7 enthalten die Ergebnisse der Testprüfungen der Streudiagramme, die Parameter der Kalibrationsfunktionen und deren Testprüfungen und den Vergleich der Werte der relativen Präzision der Massenverhältnisbestimmungen. Die Schwärzungswerte wurden durch die Kalibrationskurve der photographischen Emulsion in die Y -Werte umgesetzt.

Diskussion

Aus den Testergebnissen der Streudiagrammparameter (Tabelle 3a und 3b) ist ersichtlich, daß zwischen den Y_x - und Y_r -Werten die stochastische Beziehung für alle

Tabelle 3a

Ergebnisse der Testprüfungen der Streudiagramme für die Co 271,60-Bezugslinie

Analytische Linien	Testprüfungen							Homo- logie
	$t_r = 0$	$t_{s_{Y_x}} = s_{Y_r}$	$t_{w_x = w_r}$	$t_{w_T = w_{orth}}$	$t_{w_T = w_C}$	$t_{w_T = 1}$	$t_{s_{Y_x}} = s_{\Delta Y}$	
Al 308,21	—	+	+	—	—	—	+	A
Al 309,27	—	+	+	+	—	+	+	A
Cr 302,15	—	+	+	—	—	—	+	A
Cu 327,39	—	+	—	—	—	+	+	A
Fe 302,10	—	+	+	—	—	—	+	A
Mn 279,48	—	+	+	+	—	+	+	A
Mn 279,82	—	+	+	—	—	+	+	A
Mn 280,11	—	+	+	—	—	—	+	A
Ni 300,25	—	+	+	—	—	—	+	A
V 292,40	—	+	+	—	∅	—	+	∅
W 294,44	—	+	+	—	—	—	+	A

Bemerkung: Die in Tabellen angewendeten Symbole sind mit den Symbolen im Artikel [12] identisch.

Tabelle 3b

Ergebnisse der Testprüfungen der Streudiagramme für die Co 304,40-Bezugslinie

Analytische Linien	Testprüfungen							Homo- logie
	$t_r = 0$	$t_{s_{Y_x}} = s_{Y_r}$	$t_{w_x = w_r}$	$t_{w_T = w_{orth}}$	$t_{w_T = w_C}$	$t_{w_T = 1}$	$t_{s_{Y_x}} = s_{\Delta Y}$	
Al 308,21	—	+	—	—	—	+	+	A
Al 309,27	—	+	+	—	—	—	⊖	A
Cr 302,15	—	+	+	—	—	—	$s_{\Delta Y} - s_{Y_x}$ +	A
Cu 327,39	—	+	—	+	—	—	+	A
Fe 302,10	—	+	—	—	—	+	+	A
Mn 279,48	—	+	—	—	+	—	+	A
Mn 279,82	—	+	—	+	+	—	+	I
Mn 280,11	—	+	—	+	—	+	+	A
Ni 300,25	—	+	+	—	—	—	+	A
V 292,40	—	+	+	—	∅	—	⊖	∅
W 294,44	—	+	—	—	—	+	$s_{\Delta Y} < s_{Y_x}$ +	A

Linienkombinationen ungestört ist. Die allgemein bestätigte Übereinstimmung der s_{Y_x} und s_{Y_r} -Standardabweichungen spricht für gleiche Streuungscharaktere der Y -Werte. Da aber in einigen Fällen die Übereinstimmung der w_x - und w_r -Regressionskoeffizienten abgelehnt wurde, kann man nur über eine partielle Ähnlichkeit der Streuungscharaktere sprechen. Diese Tatsache ist teilweise für die im allgemeinen beobachtete annähernde Homologie der Linienpaare verantwortlich. Eine weitere Ursache der mäßigeren Linienhomologie beruht in der Tatsache, daß fast immer die Übereinstimmung der w_T - und w_C -Koeffizienten abgelehnt wurde. Selbstverständlich wurde die Homologie für die V-Ionenlinie nicht geprüft, da sich die vorgeschlagene Testprozedur ausschließlich auf die Linien mit Atomcharakter bezieht [12, 17]. Die allgemeine Bestätigung der ausreichenden Homologie hatte im Weiteren die Notwendigkeit der Prüfung aller Linienkombinationen durch Festlegung von Kalibrationsfunktionen, Testprüfungen der ermittelten Parameter und der Bestimmung von Grenzwerten zur Folge.

Für die Festlegung der Parameter von Kalibrationsfunktionen war es zuerst notwendig, den endgültigen Berechnungsgang der ΔY -Werte durch Vorexperimente zu bestätigen. In Tabelle 4 vergleicht man die vier Grundauswertungsvarianten für zwei Elementkombinationen. Die Funktionen, die ohne Untergrundkorrektur ermittelt wurden, oder dieselben, wo die Untergrundkorrektur ausschließlich bei den Y_r -Werten vorgenommen wurde, besitzen immer Richtungstangenten (B_x -Parameter), die signifikant kleiner als Eins sind. Ihre $s_{\Delta Y}$ -Standardabweichungswerte sind manchmal prägnant erhöht, und im Falle, daß der Koeffizient der Determination der Korrelation (R -Parameter) unterhalb des Grenzwertes 85% lag, wurde auch keine Linearität der Funktionen durch Testprüfung bestätigt. Die Funktionen, die aus korrigierten Y_x -Werten und nichtkorrigierten $Y_{r,l+U}$ -Werten sowie aus korrigierten Y_x - und Y_r -Werten konstruiert wurden, besitzen schon mit Eins signifikant gleiche Richtungstangenten, was die günstigeren Bedingungen darstellt. Die Erhöhung der $s_{\Delta Y}$ -Werte bei diesen korrigierten Funktionen ist eine allgemeine Erscheinung [18], aber die Differenzen zwischen den

Tabelle 4

Vergleich der Parameter von Kalibrationsfunktionen, die durch unterschiedliche Auswertungsprozeduren der ΔY -Werte ermittelt wurden

Linienpaare	Auswertungsart der ΔY -Werte	R [%]	$B_x \pm s_{B_x}$	$t_{B_x=1}$	$S_{\Delta Y}$	Linearitätstest
Cr 302,15 Co 271,60	$\Delta Y =$ $= Y_{x,l+U} - Y_{r,l+U}$	96,8	$0,71 \pm 0,03$	—	0,051	+
	$\Delta Y =$ $= Y_x - Y_{r,l+U}$	98,1	$0,96 \pm 0,03$	+	0,053	+
	$\Delta Y =$ $= Y_x - Y_r$	94,8	$0,93 \pm 0,06$	+	0,086	+
	$\Delta Y =$ $= Y_{x,l+U} - Y_r$	83,8	$0,65 \pm 0,07$	—	0,113	—
	$\Delta Y =$					
Ni 300,25 Co 304,40	$\Delta Y =$ $= Y_{x,l+U} - Y_{r,l+U}$	96,4	$0,84 \pm 0,03$	—	0,087	+
	$\Delta Y =$ $= Y_x - Y_{r,l+U}$	97,6	$0,95 \pm 0,03$	+	0,090	+
	$\Delta Y =$ $= Y_x - Y_r$	97,6	$0,95 \pm 0,03$	+	0,090	+
	$\Delta Y =$ $= Y_{x,l+U} - Y_r$	96,4	$0,84 \pm 0,03$	—	0,098	+
	$\Delta Y =$					

Tabelle 5a

Parameter der Kalibrationsfunktionen für die Co 271,60-Bezugslinie

Analytische Linien		$A_{x,r} \pm s_{A_{x,r}}$	$B_x \pm s_{B_x}$	$t_{B_x=1}$	$\frac{s_c/C [\%]}{C = 10^{-2} [\%]}$	Linearitäts-test
Al 308,21	0,93	2,32 ± 0,13	0,79 ± 0,08	—	± 16,0	+
Al 309,27	0,89	2,35 ± 0,12	0,59 ± 0,07	—	± 29,0	+
Cr 302,15	0,97	1,90 ± 0,09	0,93 ± 0,06	+	± 10,0	+
Cu 327,39	0,92	2,93 ± 0,16	0,77 ± 0,08	—	± 10,0	+
Fe 302,11	0,78	0,85 ± 0,10	0,43 ± 0,06	—	± 75,0	+
Mn 279,48	0,89	2,36 ± 0,17	0,71 ± 0,09	—	± 11,0	+
Mn 279,82	0,91	2,38 ± 0,16	0,76 ± 0,09	—	± 9,5	+
Mn 280,11	0,94	2,45 ± 0,15	0,86 ± 0,08	—	± 8,0	+
Ni 300,25	0,98	2,03 ± 0,07	0,84 ± 0,04	—	± 10,0	+
V 292,40	0,99	2,13 ± 0,06	0,91 ± 0,03	—	± 7,2	+
W 294,44	0,96	1,37 ± 0,08	0,70 ± 0,04	—	± 10,0	+

Tabelle 5b

Parameter der Kalibrationsfunktionen für die Co 304,40-Bezugslinie

Analytische Linien		$A_{x,r} \pm s_{A_{x,r}}$	$B_x \pm s_{B_x}$	$t_{B_x=1}$	$\frac{s_c/C [\%]}{C = 10^{-2} [\%]}$	Linearitäts-test
Al 308,21	0,99	0,94 ± 0,04	0,90 ± 0,02	—	± 9,0	+
Al 309,27	0,99	0,91 ± 0,02	0,66 ± 0,01	—	± 9,0	+
Cr 302,15	0,99	0,62 ± 0,04	1,10 ± 0,08	+	± 13,0	+
Cu 327,39	0,98	0,93 ± 0,05	0,57 ± 0,03	—	± 14,0	+
Fe 302,11	0,99	0,06 ± 0,04	0,87 ± 0,03	—	± 17,0	+
Mn 279,48	0,99	0,39 ± 0,03	0,53 ± 0,02	—	± 10,0	+
Mn 279,82	0,98	0,46 ± 0,04	0,60 ± 0,02	—	± 13,0	—
Mn 280,11	0,98	0,57 ± 0,05	0,72 ± 0,03	—	± 8,0	+
Ni 300,25	0,99	0,67 ± 0,04	0,95 ± 0,04	+	± 15,0	+
V 292,40	0,98	0,84 ± 0,05	1,05 ± 0,05	+	± 15,7	+
W 294,44	0,99	0,20 ± 0,05	0,88 ± 0,03	—	± 38,2	+

s_{AY} -Standardabweichungen der nichtkorrigierten und korrigierten Funktionen sind oft vernachlässigbar. Deshalb wurden im Weiteren die Kalibrationsfunktionen resp. die ΔY -Werte für die Festlegung dieser Funktionen aus korrigierten Y_x - und Y_r -Werten berechnet. Diese Entscheidung wurde noch durch die Tatsache bekräftigt, daß die Spektren im untersuchten Spektralgebiet eine hohe und schwankende Untergrundschwärzung lieferten.

Die Kalibrationsfunktionen wurden für zwei Co-Bezugslinien konstruiert. Aus dem gegenseitigen Vergleich (Tabelle 5a und 5b) ist ersichtlich, daß die Werte, die mit der Co 304,40-Bezugslinie ermittelt wurden, die günstigeren Parameter darstellen. In diesem Fall hat der Korrelationskoeffizient (r -Parameter) eine besonders hohe Korrelation nachgewiesen. Dagegen wurden mit der Co 271,60-Bezugslinie schon bedeutend mäßiger Werte erreicht. Die Richtungstangenten haben unter Anwendung der Co 304,40-Bezugslinie entweder mit Eins signifikant gleiche oder kleinere Werte als Eins erreicht aber meistens waren diese höher als jene die mit der Co 271,60-Bezugslinie ermittelt

wurden. Die Linearität der Kalibrationsfunktionen wurde mit Ausnahme der Mn 279,82/Co 304,40-Linienkombination immer für die 95%ige statistische Sicherheit bestätigt. Die relativen Präzisionswerte der Massenverhältnisse, die für den Wert von 10^{-2} % berechnet wurden, zeigen, daß die Co 304,40-Bezugslinie günstigere Werte liefert.

Der Vergleich der Standardabweichungen und der allgemeinen relativen Präzisionswerte (Tabelle 6a und 6b), die erst aus Streudiagrammen und den B_x -Parametern, und zweitens ausschließlich aus dem Kalibrationsfunktionenverlauf berechnet wurden, zeigt, daß die erste Wertereihe entweder mit der zweiten Wertereihe signifikant gleich oder

Tabelle 6a

Vergleich der Standardabweichungen und der allgemeinen relativen Präzisionswerte für die Co 271,60-Bezugslinie

Analytische Linien	Aus Streudiagrammen berechnete Werte		Aus Kalibrations- funktionen berechnete Werte		Vergleichstest der Standard- abweichungen
	$\{s_{\Delta Y}\}_{SD}$	s_c/C [%]	$\{s_{\Delta Y}\}_{KF}$	s_c/C [%]	
Al 308,21	0,084	± 21,5	0,120	± 35,5	+
Al 309,27	0,083	± 29,2	0,152	± 59,1	+
Cr 302,15	0,072	± 15,2	0,086	± 21,3	+
Cu 327,39	0,068	± 27,6	0,130	± 39,9	+
Fe 302,10	0,078	± 20,7	0,206	± 111,0	⊖ $\{s_{\Delta Y}\}_{SD} < \{s_{\Delta Y}\}_{KF}$
Mn 279,48	0,063	± 27,7	0,140	± 46,9	⊖ $\{s_{\Delta Y}\}_{SD} < \{s_{\Delta Y}\}_{KF}$
Mn 279,82	0,064	± 24,8	0,139	± 42,1	⊖ $\{s_{\Delta Y}\}_{SD} < \{s_{\Delta Y}\}_{KF}$
Mn 280,11	0,065	± 20,9	0,127	± 34,0	+
Ni 300,25	0,066	± 16,0	0,091	± 24,9	+
V 292,40	0,085	± 18,8	0,079	± 19,9	+
W 294,40	0,075	± 19,7	0,099	± 33,0	+

Tabelle 6b

Vergleich der Standardabweichungen und der allgemeinen relativen Präzisionswerte für die Co 304,40-Bezugslinie

Analytische Linien	Aus Streudiagrammen berechnete Werte		Aus Kalibrations- funktionen berechnete Werte		Vergleichstest der Standard- abweichungen
	$\{s_{\Delta Y}\}_{SD}$	s_c/C [%]	$\{s_{\Delta Y}\}_{KF}$	s_c/C [%]	
Al 308,21	0,048	± 12,4	0,061	± 15,7	+
Al 309,27	0,045	± 15,8	0,046	± 16,3	+
Cr 302,15	0,056	± 11,8	0,073	± 15,1	+
Cu 327,39	0,086	± 35,0	0,077	± 31,2	+
Fe 302,11	0,069	± 18,4	0,067	± 17,9	+
Mn 279,48	0,056	± 24,4	0,053	± 22,9	+
Mn 279,82	0,053	± 20,6	0,062	± 23,8	+
Mn 280,11	0,052	± 16,6	0,066	± 21,4	+
Ni 300,25	0,057	± 13,9	0,090	± 21,8	+
V 292,40	0,045	± 9,8	0,116	± 25,3	⊖ $\{s_{\Delta Y}\}_{SD} < \{s_{\Delta Y}\}_{KF}$
W 294,44	0,058	± 15,2	0,101	± 26,5	+

Tabelle 7

Vergleich der Nachweis- und Garantiegrenzen in [%]

Analytische Linien	Co 271,60-Bezugslinie				Co 304,40-Bezugslinie			
	$\underline{C} \pm s$ [%]	s_c/C [%]	$\underline{C}_G \pm s_{CG}$ [%]	s_c/C_G [%]	$\underline{C} \pm s_C$ [%]	s_c/C [%]	$\underline{C}_G \pm s_{CG}$ [%]	s_c/C_G [%]
Al 308,21	$4 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	50,0	$10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	40,0	$2 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	20,0	$3 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	16,7
Al 309,27	$5 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	60,0	$2 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-5}$	40,0	$2 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-5}$	25,0	$5 \cdot 10^{-4} \pm 10^{-4}$	20,0
Cr 302,15	$2 \cdot 10^{-7} \pm 3 \cdot 10^{-7}$	15,0	$4 \cdot 10^{-2} \pm 6 \cdot 10^{-3}$	15,0	$10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	20,0	$2 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-3}$	20,0
Cu 327,39	$3 \cdot 10^{-4} \pm 10^{-4}$	33,3	$7 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	71,4	$2 \cdot 10^{-4} \pm 10^{-4}$	50,0	$7 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	42,8
Fe 302,10	$4 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-3}$	100,0	$2 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-2}$	100,0	$10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	30,0	$3 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$	16,6
Mn 279,48	$8 \cdot 10^{-5} \pm 10^{-4}$	125,0	$2 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	150,0	$6 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	33,3	$2 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-5}$	40,0
Mn 279,82	$2 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	200,0	$8 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-4}$	100,0	$4 \cdot 10^{-4} \pm 10^{-4}$	25,0	$10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	50,0
Mn 280,11	$2 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	150,0	$5 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	80,0	$2 \cdot 10^{-4} \pm 9 \cdot 10^{-5}$	45,0	$6 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	33,3
Ni 300,25	$10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-4}$	60,0	$3 \cdot 10^{-3} \pm 10^{-3}$	33,3	$3 \cdot 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-4}$	26,7	$6 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	33,3
V 292,40	$4 \cdot 10^{-3} \pm 10^{-3}$	25,0	$8 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	26,7	$7 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	23,4	$10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$	50,0
W 294,44	$10^{-3} \pm 10^{-3}$	100,0	$3 \cdot 10^{-3} \pm 9 \cdot 10^{-4}$	30,0 ⁻⁵	$10 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	50,0	$3 \cdot 10^{-2} \pm 10^{-2}$	33,3

kleiner ist. Das bedeutet aber, daß sich die Resultate der Auswertung von Streudiagrammen auf die eigentliche Leistungsfähigkeit der analytischen Methode beziehen. Die Resultate der Auswertung von Kalibrationsfunktionen (zweite Wertereihe) berücksichtigen dagegen auch die Einflüsse des Kalibrationsverfahrens, und deshalb können diese Werte ungünstiger liegen als die erstgenannte Wertereihe.

Abschließend sind noch die Ergebnisse der Nachweis- und Garantiegrenzen der Reinheitsbestimmung sowie deren Präzision zu bewerten (Tabelle 7). Ein besonders wichtiges Erkenntnis kann man bei diesem Vergleich beobachten. Die Grenzwerte, die für dieselbe analytische Linie, aber für zwei Bezugslinien ermittelt wurden, sind entweder im Rahmen der Meßfehler gleich, oder — was öfter der Fall ist — liegen diese Grenzwerte für die sonst günstigere Co 304,40-Bezugslinie höher. Die Präzisionswerte bei der Co 304,40-Bezugslinie liegen dagegen günstiger. Deshalb ist die Glaubwürdigkeit der Angaben, die mit der Co 304,40-Bezugslinie ermittelt wurden, bedeutender.

Die Gründe für diese günstigere Leistungsfähigkeit sind in zwei Tatsachen zu suchen. Erstens besitzt die Co 304,40-Bezugslinie (Tabelle 2) eine mittlere Anregungsspannung, die nur unbedeutend kleiner ist als die Anregungsspannungen anderer analytischer Linien. Zweitens ist die Intensität der Co 304,40-Bezugslinie höher als die Intensität der Co 271,60-Linie, und bei derselben Expositionszeit, falls die erste Co-Linie die günstigsten Schwärzungswerte liefert, kann die zweite wegen ihrer mäßigeren Intensität diese Erfordernisse noch nicht erfüllen.

Schlußfolgerung

Die in Tabellen zusammengefaßten experimentellen und statistischen Ergebnisse erlauben die endgültige Auswahl von geeigneten Linienpaaren für die spektrochemische Spurenelementbestimmung in Kalksteinen.

Da durch Streudiagramme für alle Linienpaare mindestens eine ausreichende Homologie festgestellt wurde, war es notwendig durch weitere Verfahren die Linienauswahl zu erleichtern. Diese wurde durch Festlegung von Kalibrationsfunktionen und durch Testen der Parameter durchgeführt. Diese Funktionen wurden aus solchen ΔY -Werten konstruiert, die aus korrigierten Y_x - und Y_r -Werten entstanden. Der Vergleich der B_x -Parameter und der s_c/C -Werte, die für ein mittleres Massenverhältnis berechnet wurden, hat schon die Vorteile der Co 304,40-Bezugslinie in den Vordergrund gehoben. Dieses Urteil wurde letztens durch die ermittelten relativen Präzisionswerte der Grenzwertbestimmung bestätigt. Im Durchschnitt betrug dieser Wert bei der Anwendung der Co 304,40-Bezugslinie $\pm 33\%$ und der Mittelwert der erreichten Nachweisgrenzen liegt um $7 \cdot 10^{-4} \%$.

Die Auswahl von Spurenelementen berücksichtigt nicht nur die geochemischen Anforderungen sondern dient auch für einen weiteren Vergleich der Leistungsfähigkeit von mehreren Methoden der spektrochemischen Eigenschaften der Karbonate.

Literatur

1. Matherny, M. und Pliešovská, N., *Chem. Zvesti* **21**, 417 (1967).
2. Matherny, M., *Chem. Anal. (Warsaw)* **7**, 75 (1962).
3. Matherny, M., *Proc. XIV. Coll. Spectrosc. Internat.*, S. 321. Debrecen 1967.
4. Eichhoff, H. J. und Pickard, K., *Spectrochim. Acta* **7**, 393 (1955).
5. Zink, H., *Appl. Spectrosc.* **13**, 75 (1962).
6. Matherny, M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **48**, 203 (1966).

7. Matherny, M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **66**, 165 (1970).
8. Koller, L., Matherny, M. und Pliešovská, N., *Proc. XIV. Coll. Spectrosc. Internat.*, S. 1057. Debrecen 1967.
9. Meggers, W. F., Corliss, Ch. H. und Scribner, B. F., *Tables of Spectral-Line Intensities. NBS Monograph*, No. 32, Part I, Washington 1961.
10. Zajdel, A. N., Prokofjev, V. K., Rajskij, S. M., Slavnyj, V. A. und Šrejder, E. Ja., *Tablicy spektralnych linij*. Izd. Nauka, Moskau 1969.
11. Holdt, G., *Emissionsspektroskopie* **1964**, 63.
12. Matherny, M., *Chem. Zvesti* **24**, 112 (1970).
13. Lavrin, A. und Matherny, M., *Rechenprogramme SD-LM-69* und *SD-LM-70*, unveröffentlichte Angaben.
14. Lavrin, A. und Matherny, M., *Rechenprogramm AF-LM-69*, unveröffentlichte Angaben.
15. Lavrin, A. und Matherny, M., *Rechenprogramm NG-LM-70*. Vorgetragen am Symposium über die Anwendung der Statistik in der analytischen Chemie. Tatranská Lomnica, April 1971.
16. Lavrin, A. und Matherny, M., *Rechenprogramme LIN-LM-71* und *PNG-LM-71*, unveröffentlichte Angaben.
17. Plško, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 1246 (1965).
18. Flórián, K., Lavrin, A. und Matherny, M., *Proc. XVI. Coll. Spectrosc. Internat.*, Vol. II, S. 37. Heidelberg 1971.
19. Havelka, B., Keprt, E. und Hansa, M., *Spektrální analyza I*, S. 600. Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.

Übersetzt von M. Matherny