

Die Untergrundkorrektur in der Emissionsspektrochemie. II.*

Auswirkung der Untergrundkorrektur auf die Werte der Streudiagrammparameter

M. MATHERNY

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

Eingegangen am 12. September 1975

Es wurde die Möglichkeit der Anwendung von Streudiagrammen und der Ergebnisse der statistischen Prüfungen deren Parameter bei der Festlegung des optimalen Meßpunktes der Untergrundschwärzungswerte für die Durchführung einer fehlerfreien Untergrundkorrektur untersucht.

The possibility is studied of employing the scatter diagrams and the results of the statistical tests of their parameter values in the choice of the position for error-free background correction measurements.

Изучалась возможность использования диаграмм рассеяния и статистических критериев у их параметров для выбора и введения точных поправок на фон.

Die Festlegung der optimalen Meßpunktposition der Untergrundschwärzung S_U für die Untergrundkorrektur aufgrund der Verfolgung der Korrelationserscheinungen zwischen den Linienintensitätswerten und den zugehörigen Untergrundintensitätswerten haben zu ungenügenden Resultaten geführt [1]. Deshalb wurde das weitere Interesse auf die Verfolgung der Auswirkung der Untergrundkorrektur auf die Streudiagrammparameter der analytischen Linienpaare gelenkt.

Die Streudiagrammtechnik [2, 3] ist bei der Auswahl von analytischen Linienpaaren schon längst zu einer anerkannten Optimalisierungsmethode geworden [4—6], sie eignet sich jedoch auch für die Beurteilung der Anregungsprozesse [4, 7—9] und gleichfalls für einen Vergleich der analytischen Anwendbarkeit unterschiedlicher spektrochemischer Verfahren [10, 11].

Die Rolle der Untergrundkorrektur bei der Berechnung der Werte der Streudiagrammparameter wurde bis jetzt von niemandem untersucht, obwohl die Ergebnisse, die man bei der Auswertung von Streudiagrammen bekommt, von der Art der Ermittlung von Y-Werten bedingt sind. Für eine Beurteilung der Auswirkung der Untergrundkorrektur auf die Werte der Streudiagrammparameter sind in erster Reihe die Änderungen der s_{Y_X} - und s_{Y_R} - sowie $s_{Y_X Y_R}$ -Standardabweichungswerte maßgebend. Zwei Faktoren bedingen aber diese Veränderungen: der Untergrundcharakter und die Anwendungsart der Untergrundkorrektur. Bei den Untersuchungen wurden deshalb zwei unterschiedliche Wellenlängenbereiche untersucht; das erste, ohne nachweisbarer systematischer Untergrundstruktur, und das zweite, welches durch eine deutliche Untergrundstruktur gekennzeichnet ist. Für alle analytischen Linienpaare wurden konsequent die vier möglichen Wertereihen von Streudiagrammpara-

* Teil I siehe [1].

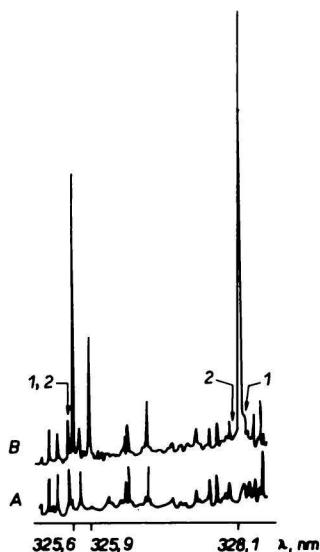


Abb. 1. Registrierphotometrische Aufnahme des untersuchten Gebietes bei der Lösungsanalyse für die Ag- und In-Spektrallinien.

A. Aufnahme einer Blindprobe; B. Aufnahme einer analytischen Probe.

1 Meßpositionen für die Ermittlung der Werte der Tabelle 4; 2. Meßpositionen für die Ermittlung der Werte der Tabelle 5.

metern berechnet. Die erste für den Fall, wenn bei den Linien keine Untergrundkorrektur vorgenommen wurde ($\Delta Y_1 = Y_{X, L+U} - Y_{R, L+U}$), die zweite wenn die Untergrundkorrektur ausschließlich bei der analytischen Linie zur Anwendung kam ($\Delta Y_2 = Y_X - Y_{R, L+U}$), die dritte falls beide Linien auf die Untergrundintensität korrigiert wurden ($\Delta Y_3 = Y_X - Y_R$) und die letzte für den ganz selten vorkommenden Fall, wenn ausschließlich die Bezugslinie auf die Untergrundintensität korrigiert wird ($\Delta Y_4 = Y_{X, L+U} - Y_R$).

Experimenteller Teil

Für die experimentellen Untersuchungen wurde erstens die Pulvermethode und zweitens die Lösungsmethode angewendet; u. zw. die Kapillarelektrode-technik [12—14] in Verbindung mit der Wechselstromabreißbogen-Anregung, da bei dieser Technik der Untergrund in gewissen Wellenlängenbereichen durch die OH-Bande gestört ist (Abb. 1). Die zwei Modelluntersuchungen wurden am Beispiel der Bestimmung von Spurenelementen in Silikaten [15] und in Elektroden-schlammern [16, 17] studiert.

Die Untersuchungsbedingungen faßt die Tabelle 1 und die angewendeten Spektrallinien samt deren Parameter laut Literaturangabe [18] die Tabelle 2 zusammen. Die Ergebnisse der Auswertung der Streudiagramme zusammen mit den zuständigen Testprüfungen befinden sich in den Tabellen 3—5.

Die Auswertung der Spektren wurde mittels der früher entworfenen Rechenprogramme [19] durchgeführt; die Gewinnung der Transformationsparameter der *I*-Transformation [20] wurde durch das Programm GAMA/KA-LM-70 ermittelt, die gemessenen *S*-Werte wurden unter der Anwendung des Programms ST/1-FL-71 in *I*-Werte, die den *Y*-Werten proportional sind, umgesetzt. Für die Berechnung der Werte der Streudiagrammparameter und für das Testen der Parameterwerte wurde das Programm SD/H-LM-71 angewendet. Letztlich wurde der gegenseitige Vergleich der einzelnen diskutierten Standardabweichungswerte konsequent durch statistische Prüfungen durchgeführt [21].

Diskussion*

Der Untergrundcharakter und dadurch auch die Untergrundkorrektur kann die diskutierten Standardabweichungswerte in zwei Richtungen abändern, und zwar verbessern oder verschlechtern.

Bei Spektren, die frei von der systematischen Untergrundstruktur sind, verbessert die durchgeführte Untergrundkorrektur die s_{Y_X} - und s_{Y_R} - sowie die $s_{Y_X Y_R}$ -Werte im allgemeinen nur selten, und die eventuelle beobachtete Verbesserung kann durch eine Testprüfung nicht signifikant bestätigt werden (Tabelle 3). Das ist dadurch gegeben, daß der s_Y -Wert ein durch die Fortpflanzung zweier Standardabweichungen $s_{Y_{X, L+U}}$ und $s_{Y_{X, U}}$ bedingter Wert ist. Die Werte der Korrelationskoeffizienten weisen nur eine unbedeutende Abänderung auf. Die Abänderungen der Standardabweichungswerte führen regelmäßig zur Abänderung der Werte der Regressionskoeffizienten. Bei einer gleichmäßigen Änderung der beiden s_Y -Werte sind die Änderungen der Werte der orthogonalen Regressionskoeffizienten kleiner, aber der Winkel zwischen den w_X - und w_R -Regressionslinien vergrößert sich (Tabelle 3, Kolonne 3 und 4). Dagegen ändern sich bei einer ungleichmäßigen Abänderung der s_Y -Werte in erster Reihe die Werte der orthogonalen Regressionskoeffizienten und die Werte von weiteren zwei Regressionskoeffizienten folgen dem Maß der Abänderung der zugehörigen Standardabweichungen (Tabelle 3, Kolonne 3 und 4). Im untersuchten Bei-

Tabelle 1

Experimentelle Bedingungen

A. Allgemeine und optische Angaben

Spektrograph	Gitterspektrograph PGS-2; $m = 2$, $D = 0,369 \cdot 10^{-6}$
Wellenlängenbereich	von 260 bis 340 nm
Abbildungsart	dreilinsig mit Zwischenabbildung
Abbildungsblende	3,20 mm
Spaltbreite	0,04 mm
Elektrodenmaterial	Graphit, VEB Elektrokarbon, Topolčany
Trägerelektrode	SU-404 Kapillarelektrode, oder SU-304
Gegenelektrode	SU-202 oder SU-201
Elektrodenabstand	4,0 mm
Emulsion	VEB ORWO, WU-3
Entwickler	VEB ORWO, F-43; Feinkornentwickler
Exposition	4×20 s bei Kapillarelektroden, und 90 s bei der Pulvermethode

B. Anregungsangaben

Anregungsart	Wechselstromabreißbogen
Anregungsquelle	Generator DG-1
Primärspannung	220 V
Primärintensität	12 A
Polarität	$\pm$
Zündungszahl	ca. 100 s^{-1}

* Die in diesem Artikel angewendeten Symbole sind mit den Symbolen, die im Artikel [1] ausführlich erläutert wurden, identisch.

Tabelle 2

Angewandte Spektrallinien und deren Parameter

Element	Wellenlänge nm	Intensität im Cu-Bogen
Ag I	328,07	5500
Co I	304,40	160
Co I	340,51	700
In I	325,61	300
Ni I	303,79	140
Ni I	346,17	460

Tabelle 3

Parameterwerte der Streudiagramme

Parameter	Auswertungsart			
	1	2	3	4
r	0,89	0,86	0,91	0,92
$l_{r=0}$	—	—	—	—
s_{Y_X}	0,083	0,080	0,080	0,083
s_{Y_R}	0,083	0,083	0,075	0,075
$l_{s_{Y_X} = s_{Y_R}}$	+	+	+	+
$s_{\Delta Y}$	0,040	0,044	0,034	0,043
$l_{s_{\Delta Y} = s_{Y_X}}$	+	+	—	—
			$s_{\Delta Y} < s_{Y_X}$	
$s_{Y_X Y_R}$	0,006	0,005	0,005	0,006
w_X	0,89	1,19	0,74	0,72
w_R	0,89	1,16	1,13	1,17
$l_{w_X = w_R}$	+	+	—	—
w_{orth}	0,999	1,140	1,267	1,309
ψ	0,245	0,232	0,217	0,222
ϱ	0,060	0,066	0,045	0,044
P_E	0,046	0,048	0,031	0,037
w_C	0,98	0,98	0,98	0,98
w_T	1,07	1,12	1,14	1,12
Homologie	I	A	A	O

Bemerkung: Linienpaar Ni 303/Co 304

1. $\Delta Y_1 = Y_{X,L+U} - Y_{R,L+U}$

2. $\Delta Y_2 = Y_X - Y_{R,L+U}$

3. $\Delta Y_3 = Y_X - Y_R$

4. $\Delta Y_4 = Y_{X,L+U} - Y_R$

I ideale Homologie

A ausreichende Homologie

O ungenügende Homologie

spiel liefern die günstigsten Parameterwerte die Varianten ΔY_1 und ΔY_3 . Die „ideale“ Homologie, laut durchgeführter Testprüfungen [21], wurde aber nur bei der Variante ΔY_1 erreicht. Die Fläche der Streuellipse, die zu dem Streubereich in funktioneller Abhängigkeit steht [2, 4], wird durch eine Untergrundkorrektur regelmäßig vermindert. Dadurch ist es erklärbar, daß bei den Varianten ΔY_3 und ΔY_4 signifikant kleinere $s_{\Delta Y}$ -Werte als die zugehörigen s_{Y_X} -Werte gefunden wurden.

Die in einigen Fällen gefundene Verbesserung der Parameterwerte bei den Varianten ΔY_2 , ΔY_3 und ΔY_4 ist durch die Verbesserung der gegenseitigen Kovarianz, die durch das Glied $s_{Y_X Y_R}$ ausgedrückt ist, gegeben.

Bei einem Vergleich der Werte der Streudiagrammparameter von Spektren, die eine systematische Untergrundstruktur besitzen, ist das Endergebnis davon abhängig, ob die Meßpunkte $S_{X,U}$ und $S_{R,U}$ auf ein Strukturelikt oder auf reinen Untergrund gelegt werden. In solchen Fällen ist für die Auswirkung der durchgeführten Untergrundkorrektur die Tatsache maßgebend, ob zwischen der Linienintensität und der Untergrundintensität eine Korrelation herrscht. In den Fällen, wenn zwischen der Linienintensität und der Untergrundintensität, die von einem Untergrundstrukturelikt abgeleitet ist, eine hohe Korrelation bestätigt ist, kann sich der s_Y -Wert auch signifikant verbessern. So eine Verbesserung hat aber keine analytische Bedeutung, da diese Art der Untergrundkorrektur falsche Angaben liefert und bei einer weiteren Anwendung der korrigierten Y -Werte zum systematischen analytischen Fehler führt. Dagegen in Fällen, wenn zwischen der Linie und der bestimmten

Tabelle 4

Parameterwerte der Streudiagramme
Linienpaar In 325/Ag 328

Parameter	Auswertungsart			
	1	2	3	4
r	0,93	0,90	0,69	0,73
$l_{r=0}$	—	—	—	—
s_{Y_X}	0,108	0,139	0,139	0,108
s_{Y_R}	0,086	0,086	0,103	0,103
$l_{s_{Y_X}=s_{Y_R}}$	+	+	+	+
$s_{\Delta Y}$	0,045	0,067	0,101	0,090
$l_{s_{\Delta Y}=s_{Y_X}}$	—	—	+	+
	$s_{\Delta Y} < s_{Y_X}$	$s_{\Delta Y} < s_{Y_X}$		
$s_{Y_X Y_R}$	0,009	0,010	0,010	0,008
w_{orth}	1,28	1,66	1,57	1,10
w_X	0,73	0,58	0,50	0,60
w_R	1,05	1,49	0,94	0,67
$l_{w_X=w_R}$	+	—	—	+
ψ	0,291	0,345	0,342	0,287
ϱ	0,059	0,059	0,138	0,136
w_C	1,09	1,09	1,09	1,09
w_T	1,17	1,20	1,07	1,12
Homologie	A	O	O	A

Untergrundintensität keine oder nur eine ganz mäßige Korrelation besteht, verschlechtert die Untergrundkorrektur die s_Y -Werte. Deshalb ist es durch die Verfolgung der Streudiagrammwerte möglich zu entscheiden, ob die Wahl der Meßpositionen $S_{X,U}$ und $S_{R,U}$ korrekt durchgeführt wurde.

Tabelle 5

Parameterwerte der Streudiagramme
Linienpaar In 325/Ag 328

Parameter	Auswertungsart			
	1	2	3	4
r	0,85	0,78	0,65	0,72
$l_{r=0}$	—	—	+	+
s_{Y_X}	0,121	0,152	0,152	0,121
s_{Y_R}	0,088	0,088	0,075	0,075
$l_{s_{Y_X}=s_{Y_R}}$	+	+	—	+
$s_{\Delta Y}$	0,066	0,100	0,116	0,084
$l_{s_{\Delta Y}=s_{Y_X}}$	+	+	+	+
$s_{Y_X Y_R}$	0,009	0,010	0,010	0,007
w_X	0,61	0,45	0,37	0,51
w_R	1,19	1,37	1,14	1,00
$l_{w_X=w_R}$	+	—	—	—
w_{orth}	1,48	2,01	2,25	1,58
ψ	0,309	0,360	0,352	0,299
ϱ	0,083	0,105	0,131	0,113
w_C	1,09	1,09	1,09	1,09
w_T	1,27	1,20	1,09	1,13
Homologie	A	O	O	O

Eine allgemeine Verschlechterung aller Parameterwerte bei der vollkommen korrigierten $\{Y_{X,i}; Y_{R,i}\}$ -Matrix, und den teilweise korrigierten $\{Y_{X,i}; Y_{R,L+U,i}\}$ - oder $\{Y_{X,L+U,i}; Y_{R,i}\}$ -Matrizen bedeutet, daß die Untergrundkorrektur durch einen störenden Faktor belastet ist. Im konkreten Fall (Tabelle 4) wurde dieser Störpegel künstlich so hervorgerufen, daß der Meßpunkt der $S_{X,U}$ - und $S_{R,U}$ -Werte an einen OH-Bandenkopf, der in unmittelbarer Nähe der In- und Ag-Linien lag, gelegt wurde.

Ein ähnliches Bild bekommt man in dem Fall (Tabelle 5), wenn man nur den $S_{X,U}$ -Meßpunkt in der Umgebung der analytischen Linie an einen OH-Bandenkopf legt. Die Abänderungen der Streudiagrammparameterwerte werden in diesem Fall aber nur durch die Erhöhung der s_{Y_X} -Standardabweichungswerte beeinflusst.

Das alles aber bedeutet, daß in Fällen, wenn man bei korrigierten Y -Werten durch die Streudiagrammtechnik prägnant ungünstigere Werte als für die nichtkorrigierten Y -Werte bekommt, die Meßpositionen der $S_{X,U}$ - oder $S_{R,U}$ -Werte oder aber beider Werte geändert werden müssen und die Richtigkeit der neu gewählten Positionen durch eine neue Optimisationsprozedur bestätigt werden muß.

Schlußfolgerung

Die Änderungen der Werte der Streudiagrammparameter bei einer gleichzeitigen Änderung der Auswertungsart der Y -Werte liefern eine Aussage über die Richtigkeit der durchgeführten Untergrundkorrektur. Falls man die Schwärzungswerte korrekt in die Intensitätswerte transformiert, kann die Abänderung der Streudiagrammwerte ausschließlich durch einen ungeeignet gewählten Meßpunkt der $S_{x,u}$ - oder $S_{r,u}$ -Werte verursacht werden.

In solchen Fällen verschlechtern sich signifikant alle bedeutenden Parameterwerte der Streuellipse im Vergleich mit den Werten, die man für die nichtkorrigierte Matrix erhält. Ob der Fehler bei der Untergrundkorrektur der analytischen Linie oder aber der Bezugslinie, evtl. beider Linien verursacht wurde, kann man nach der Abänderung der folgenden Parameterwerte beurteilen: s_{y_x} , s_{y_r} , $s_{\Delta y}$, w_x , w_r und w_{orth} . Falls die analytische Linie fehlerhaft korrigiert wurde, ändern sich in erster Reihe bedeutend die s_{y_x} - und $s_{\Delta y}$ -Standardabweichungswerte sowie die w_x - und w_{orth} -Regressionskoeffizienten. Eine fehlerhafte Untergrundkorrektur der Bezugslinie entdeckt man anhand der Änderung der s_{y_r} - und $s_{\Delta y}$ -Standardabweichungswerte sowie der w_r - und w_{orth} -Regressionskoeffizienten.

Der Verfasser dankt seinen Mitarbeitern Dipl.-Ing. E. Reitznerová, Dipl.-Ing. O. Filo, CSc., und Dipl.-Ing. L. Koller, CSc., für die Hilfeleistung.

Literatur

1. Matherny, M., *Chem. Zvesti* **29**, 177 (1975).
2. Strasheim, A. und Keddy, J., *Appl. Spectrosc.* **12**, 29 (1958).
3. Holdt, G. und Strasheim, A., *Appl. Spectrosc.* **14**, 64 (1960).
4. Holdt, G., *Emissionsspektroskopie*, S. 63. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
5. Matherny, M., *Chem. Zvesti* **24**, 112 (1970).
6. Matherny, M., *Spectrosc. Lett.* **6**, 711 (1973).
7. Plško, E., *Proc. XVII Coll. Spectrosc. Internat.*, Firenze 1974.
8. Matherny, M. und Poláček, J., *Chem. Zvesti* **24**, 265 (1970).
9. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 407 (1971).
10. Matherny, M. und Poláček, J., *Chem. Zvesti* **24**, 278 (1970).
11. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **27**, 55 (1973).
12. Eichhoff, H. J. und Pickard, K., *Spectrochim. Acta* **7**, 396 (1955).
13. Matherny, M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **48**, 203 (1966).
14. Matherny, M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **66**, 165 (1970).
15. Filo, O., Lavrin, A. und Matherny, M., *Acta Geol.-Geograph. Univ. Comenianae, Geologica*, Nr. 15, 219 (1968).
16. Koller, L. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **20**, 561 (1966).
17. Matherny, M. und Reitznerová, E., *Zborník vedeckých prác VŠT, Košice*. (Wissenschaftliche Mitteilungen der TH-Košice.) S. 109, 1970.
18. Zajdel, A. N., Prokofjev, V. K., Rajskij, S. M., Slavnyj, V. A. und Šrejder, E. Ja., *Tablicy spektralnych linij*. (Spektraltabellen.) Nauka, Moskau 1969.
19. Matherny, M., *MTA. Kémiai Közlemények*, im Druck.
20. Török, T. und Zimmer, K., *Quantitative Evaluation of Spectrograms by Means of l-Transformation*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
21. Burrington, R. S. und May, D. C., *Handbook of Probability and Statistics with Tables*, 2nd Ed. McGraw-Hill, New York 1970.

Übersetzt von M. Matherny