Studium der Anregung von Emissionsspektren in der Mittelspannungsfunkenentladung. VII. Untersuchung des Verlaufs der Eichgeraden bei der Verwendung von Cu-Schüttelelektroden

K. FLÓRIÁN und N. PLIEŠOVSKÁ

Lehrstuhl für Chemie der Fakultät für Hüttenkunde der Technischen Hochschule, 043 85 Košice

Eingegangen am 23. März 1976

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Verfolgung des Verlaufs der Eichgeraden der Nebenelemente der MgO-Matrix unter Anwendung der Anregung mittels Kupfer-Schüttelelektroden. Eingangs werden einige mit der Wertung der Eichfunktionen zusammenhängende Termine diskutiert.

The course of the straight calibration lines of subordinate elements of an MgO matrix was investigated with the excitation by means of copper sifter electrodes. Some terms related to the evaluation of the calibration functions are discussed in the introduction.

Изучен ход градуировочных графиков для определения примесей в MgO матрицах, причем пробы вносились в плазму методом пересыпки, с помощью медных электродов. Обсуждены некоторые термины, которые необходимы для характеристики калибровочных функций.

Die Bestimmung der analytischen Konzentration bei den sog. geräte-analytischen Methoden erfolgt immer mittels einer gemessenen, von der analytischen Konzentration abhängigen Größe. Die Abhängigkeit wird allgemein [1] durch die folgende Gleichung

$$V = \mathrm{f}[C_X] \tag{1}$$

ausgedrückt, wo V die gemessene physikalische Größe und C_X die Konzentration des verfolgten Elements in der Probe darstellt.

In der Emissionsspektralanalyse wird die Beziehung (*1*) meist durch die Gleichung [2]

$$\Delta Y = A_{X,R} + B_X \cdot \log C_X \tag{2}$$

ausgedrückt, welche von der Beziehung nach *Lomakin* [3] und *Scheibe* [4] ausgeht und die Anwendung der Methode des Bezugselements [5] berücksichtigt.

Die Parameter $A_{X,R}$ und B_X in der Gleichung (*2*) definieren den linearen

Verlauf der diskutierten Funktion, wobei der Parameter B_X, die Richtungstangente der linearen Abhängigkeit [6], die relative Empfindlichkeit der gegebenen Methode definiert. Die Bestimmung des Verlaufs der durch die Gleichung (*2*) definierten linearen Abhängigkeit erfolgt mittels mehrerer (N) Eichproben mit bekannter Konzentration des verfolgten Elements, wobei an jeder Probe wiederholt einige (K) Messungen vorgenommen werden. Die gewonnene Abhängigkeit wird als Eichgerade bezeichnet [7]. Eine wichtige Angabe für die Bewertung einer solchen Eichgeraden ist der Wert der relativen Genauigkeit, der im konkreten Falle nach der folgenden Beziehung berechnet wird [8]

$$s_{C_{X,r}} = 2{,}3 \cdot \frac{s_{\Delta Y}}{B_X} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{K}} \cdot 100 \ [\%] \qquad (3)$$

Der nach der Gleichung (*3*) berechnete Wert $s_{C_{X,r}}$ gibt eigentlich die relative Genauigkeit der Kalibrierung und nicht die relative Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung an. Der Wert der Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung wird anhand konkreter analytischer Ergebnisse berechnet, die mit Hilfe der Eichgeraden gewonnen wurden. Bei der Durchführung einer Serie von sog. Paar-Analysen wird der Wert der Genauigkeit [9] nach der Beziehung (*4*)

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma (x_1 - x_2)^2}{2\,N}} \qquad (4)$$

berechnet, wo x_1, x_2 ein Paar analytischer Ergebnisse darstellt und N die Anzahl der vorgenommenen Paar-Analysen bedeutet.

Der Wert der relativen Genauigkeit der Kalibrierung, und auch der Wert der Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung sagt jedoch nichts über die Richtigkeit des analytischen Verfahrens aus; diese Angabe läßt sich nur anhand von Verifikationsanalysen mittels entsprechender Etalons ermitteln, was in den meisten Fällen bei Analysen von nichtleitenden Pulvermaterialien mit bedeutenden Schwierigkeiten infolge des Mangels an geeigneten und ausreichend verläßlichen Etalons verbunden ist.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen, optischen und Anregungsbedingungen sind mit den in der Arbeit [10] angeführten und in der Arbeit [11] ergänzten Bedingungen identisch. Es wurden wiederum sechs verschiedene Anregungsarten in der Mittelspannungsfunkenentladung untersucht, wobei die kontinuierliche Zuleitung der Proben in die Entladung mittels Cu-Schüttelelektroden [12] benützt wurde. Die entsprechenden Eichproben, deren Zusammensetzung aus Tabelle 1 ersichtlich ist, wurden im Verhältnis 1 : 9 mit Graphit mit einem Gehalt von 0,4%

Co_3O_4 versetzt; Bei allen Eichproben wurde vorher der spektrochemische Matrixeffekt unter Verwendung der Methode der sog. Vanadiumindizes [13] untersucht, die um die statistische Auswertung [14] ergänzt wurde. Die Ergebnisse dieser Auswertung wiesen eindeutig auf die Tatsache hin, daß sich zwei Proben, u. zw. die synthetisch zubereitete Probe „SŠT" und die Probe des koreanischen Magnesits „KOR" prägnant von den anderen Eichproben unterscheiden, so daß deren Verwendung für die Aufstellung von Eichgeraden nicht angebracht ist. Diese Tatsache dokumentieren die Mittelwerte der sog. Vanadiumindizes, die zusammen mit den zugehörigen Standardabweichungen auf Abb. 1 wiedergegeben sind. Aus dem oben angeführten Grunde wurden die Eichgeraden unter Verwendung von nur acht Eichproben aufgestellt, ähnlich wie bereits in der Arbeit [15] beschrieben wurde, wobei die Berechnung der Parameter der Eichgeraden auf die in der Arbeit [16] eingehend definierte Weise erfolgt.

Die berechneten Werte der wichtigsten Parameter der Eichgeraden (Richtungstangente B_X und der relativen Genauigkeit $s_{c_{X,r}}$ sind für die einzelnen Nebenelemente der MgO-Matrix (Al, Ca, Fe und Si) sowie auch für alle verfolgten Anregungsarten aus den Abb. 2 bis 5 ersichtlich. Die Werte des Parameters B_X sind auf den Abbildungen als $|1 - B_X|$ dargestellt, d.h. als Abweichungen der berechneten Werte vom optimalen Wert Eins, was eine bessere Orientierung ermöglicht. Auf den angeführten Abbildungen sind, um einen Vergleich zu ermöglichen auch die Werte der Parameter angeführt, die bei der Anregung aus der Bohrung der Graphit-Trägerelektrode gewonnen wurden.

Tabelle 1

Zusammensetzung der verwendeten Eichproben

Probe	SiO_2 %	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	CaO %
R-3	2,47	3,98	0,76	8,36
R-5	2,75	3,73	0,77	8,93
R-6	1,36	11,43	0,61	2,38
R-7	2,23	8,51	0,78	4,82
R-10	4,72	8,47	0,51	2,75
N-4	0,70	7,87	0,62	3,55
N-6	0,79	7,32	0,90	6,39
„KOR"	3,40	2,80	1,25	1,40
„SŠT"	1,80	6,10	2,40	9,65
„Mg-O"	3,58	6,75	1,90	2,46

Bemerkung:

R — Etanols der Firma Veitscher Magnesitwerke, Forschungsinstitut Leoben, Österreich; überlassen von VÚHK in Bratislava.

N — Košicer Sintermagnesia, überlassen von VEB SMZ Košice.

„KOR" — koreanischer Magnesit, überlassen von VÚHK in Bratislava.

„SŠT" — synthetischer Standard, zubereitet durch Vermischen spektralreiner Oxide.

„Mg-O" — Košicer Sintermagnesia; dient als Grundprobe bei allen Experimenten.

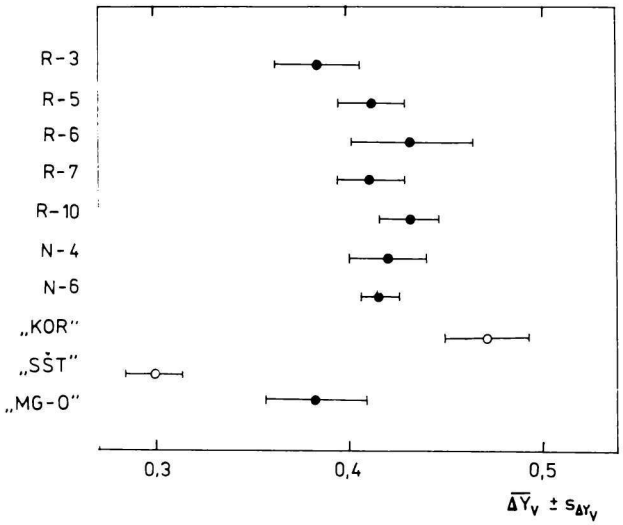

Abb. 1. Mittelwerte der sog. Vanadiumindizes und die entsprechenden Standardabweichungen für alle verfolgten Eichproben.

Diskussion

Bei der Bewertung der Eichgeraden der Spektrallinienpaare Ca/Co ist festzustellen, daß die Werte der Parameter B_X (Abb. 2) in allen Fällen bedeutend höher als Eins sind. Dieser Umstand hängt offensichtlich mit dem Ionencharakter der Ca-Spektrallinien zusammen. Die Werte der relativen Genauigkeit $s_{C_{X,r}}$ liegen bei allen verfolgten Anregungsarten sehr günstig und überschreiten den Wert $\pm 5\%$ nicht. Der Vergleich mit den bei Verwendung der Graphit-Trägerelektrode gewonnenen Ergebnissen führt zu der Schlußfolgerung, daß während bei der Anregung aus der Bohrung der Graphitelektrode günstigere Werte der Richtungstangenten der Eichgeraden erzielt wurden, sind bei der Anregung unter Verwendung von Cu-Schüttelelektroden die Werte der relativen Genauigkeit günstiger.

Im Falle der Spektrallinienpaare Fe/Co sind einerseits die durch Atom-Spektrallinien gebildeten Paare und andererseits die durch Ionen-Spektrallinien gebildeten Paare zu verfolgen. Die gewonnenen Ergebnisse sind bei der Verwendung der Atom-Spektrallinienpaare etwas günstiger. Der statistische Test bestätigte die Übereinstimmung der berechneten B_X-Werte mit Eins in neun Fällen; nur in zwei von denselben kam die Anregung mit wechselnder $\pm$ Polarität zur Anwendung. Auf die Tatsache, daß die günstigeren Ergebnisse bei der Verwendung von Cu-Schüttelelektroden bei Anregungsarten mit gleichgerichteten Impulsen erzielt werden, wurde bereits in den vorhergehenden Teilen dieser Artikelserie [11] hingewiesen.

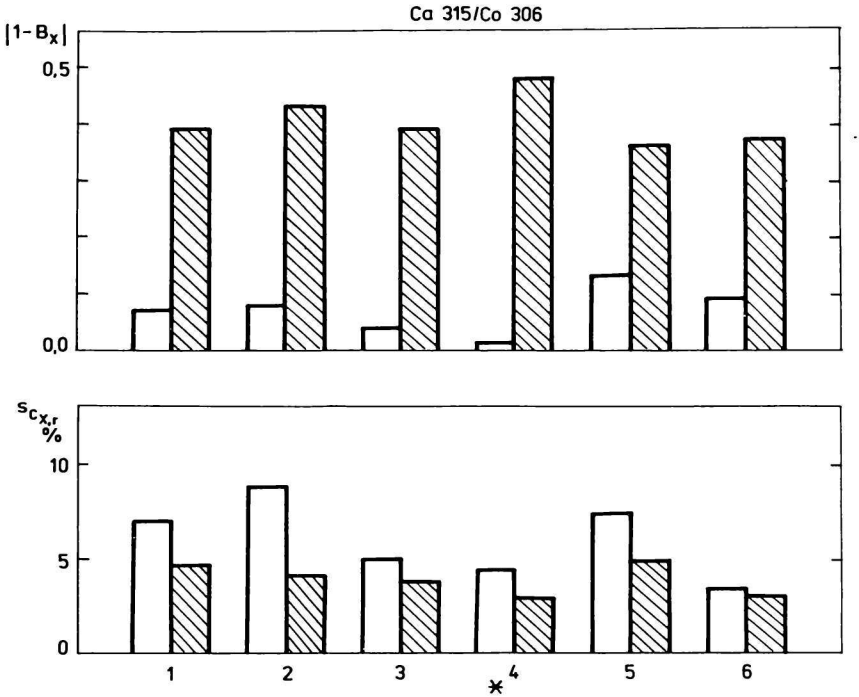

Abb. 2. Vergleich der Werte $|1 - B_x|$ und $s_{C_{x,r}}$ für das Spektrallinienpaar Ca 315/Co 306.

Anregung aus der Bohrung der Graphit-Trägerelektrode

Anregung bei Verwendung von Cu-Schüttelelektroden

✱ Optimalfall

Anregungsart	1	2	3	4	5	6
Zündungszahl $\cdot s^{-1}$	100	100	100	50	50	50
Polarität	+	±	−	+	±	−

Der Vergleich mit den bei Verwendung der Graphit-Trägerelektrode erzielten Ergebnissen (Abb. 3 und 4) zeigt, daß die berechneten Werte der relativen Genauigkeit bei der Verwendung von Cu-Schüttelelektroden entweder dieselben sind, oder günstiger liegen. Dagegen sind bei der Anregung aus der Bohrung der Graphitelektrode geringere Unterschiede zwischen den bei verschiedenen Anregungsarten erzielten Werten der Richtungstangenten der Eichgeraden zu beobachten.

Der Vergleich der Ergebnisse, die durch beide Arten der Zuleitung der Probe in die Entladung für die Spektrallinienpaare Si/Co (Abb. 5) gewonnen wurden, geht zugunsten der kontinuierlichen Methode aus, da die Werte der Richtungstangenten der Eichgeraden sowie auch die Werte der relativen Genauigkeit in diesem Falle immer die günstigeren sind.

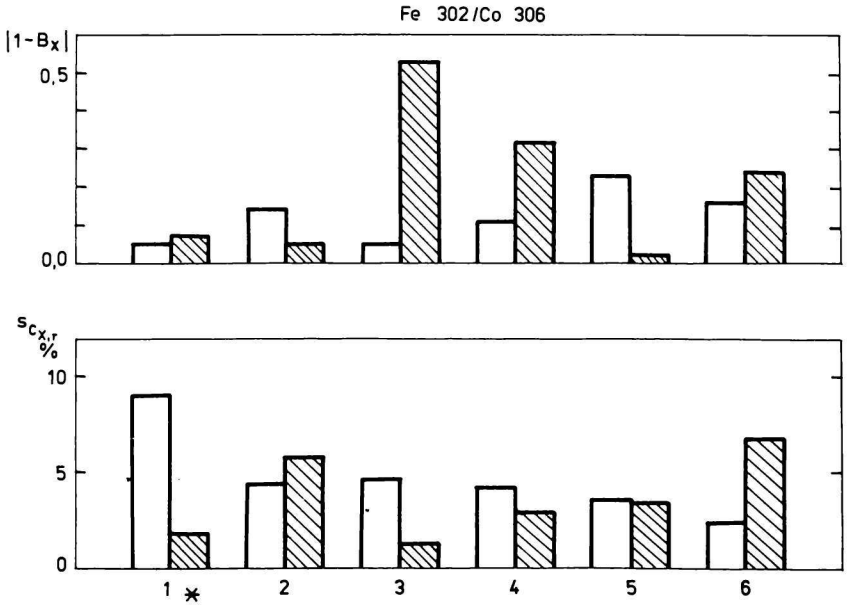

Abb. 3. Vergleich der Werte $|1 - B_x|$ und $s_{C_{x,r}}$ für das Spektrallinienpaar Fe I 302/Co I 306.

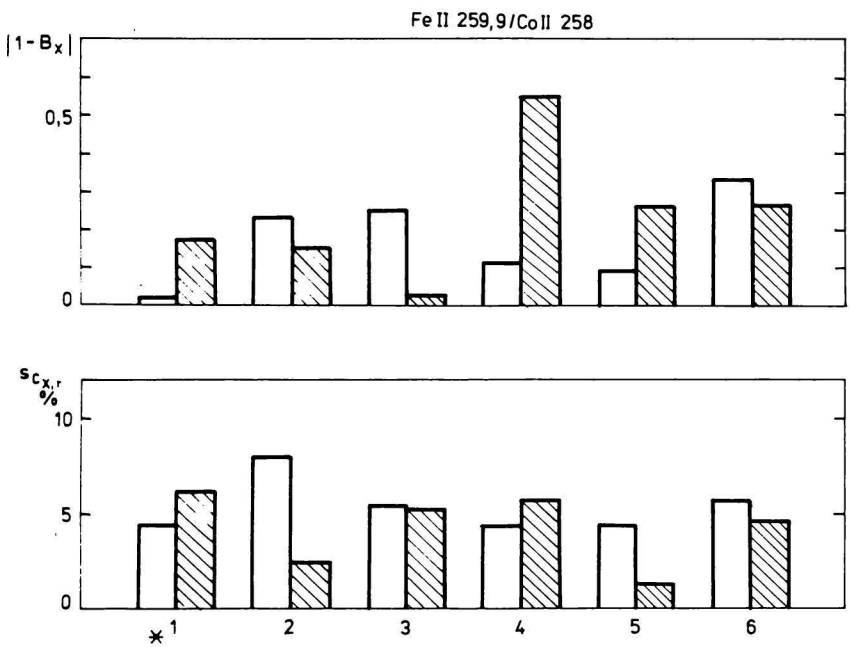

Abb. 4. Vergleich der Werte $|1 - B_x|$ und $s_{C_{x,r}}$ für das Spektrallinienpaar Fe II 259,9/Co II 258.

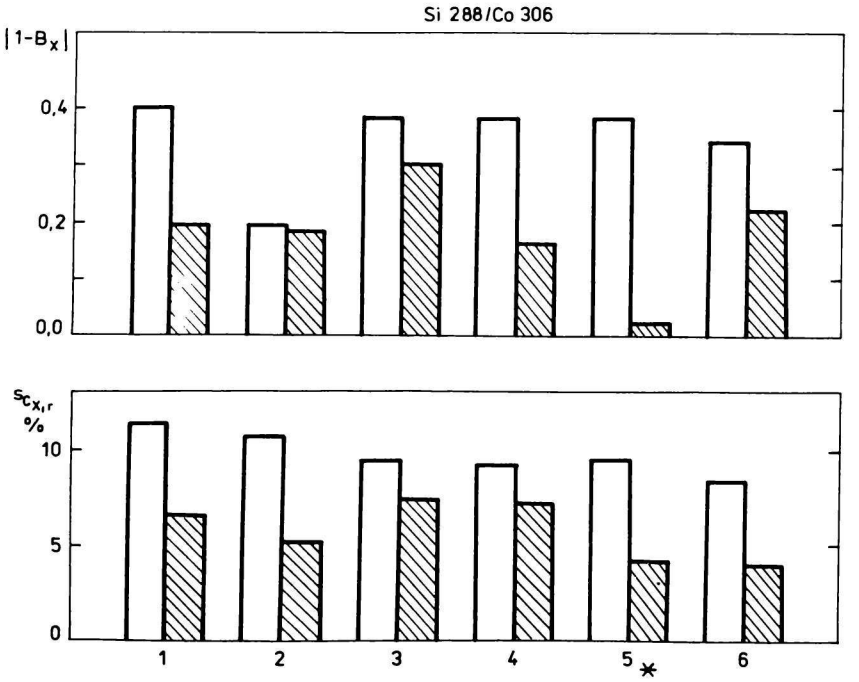

Abb. 5. Vergleich der Werte $|1 - B_x|$ und $s_{C_{x,r}}$ für das Spektrallinienpaar Si 288/Co 306.

Bei der Verfolgung der Spektrallinienpaare Al/Co konnte der oben erörterte Vergleich nicht durchgeführt werden, da bei der Anregung aus der Bohrung der Graphitelektrode von der Verfolgung der Spektrallinienkombinationen Al/Co abgesehen wurde. Die bei der Verwendung von Cu-Schüttelelektroden gewonnenen Ergebnisse können wie folgt charakterisiert werden: Mit Ausnahme der Anregung mit ± Polarität der Elektroden wichen die gewonnenen Werte der Richtungstangenten immer bedeutend von Eins ab. In den angeführten Fällen wurden jedoch ungünstige Werte der relativen Genauigkeit erzielt; aus dem angeführten Grunde ist es bei den Spektrallinienpaaren Al/Co nicht möglich die günstigste Anregungsart festzustellen.

Schlußfolgerung

Es kann festgestellt werden, daß die Anwendung von Cu-Schüttelelektroden in der Mehrzahl der Fälle eine Verbesserung der Werte der relativen Genauigkeit der Eichung bewirkt, wobei die gewonnenen Werte den Wert ±5% nicht überschrei-

ten. Dagegen kommt es in den meisten Fällen zu einer Verschlechterung der Werte der Richtungstangenten der Eichgeraden. Ein Gesamtbild über die Eignung dieser oder jener Anregungsart kann jedoch erst der Vergleich mit bei ähnlichen Untersuchungen der Bogenentladung gewonnenen Ergebnissen erbringen, welcher zum Abschluß dieser komplexen Studie erfolgen wird.

Die Verfasser danken Herrn Doz. M. Matherny, CSc., für seine wertvollen Bemerkungen.

Literatur

1. Kaiser, H., *Z. Anal. Chem.* ***209,*** 1 (1965).
2. Filo, O., Lavrin, A. und Matherny, M., *Acta geol.-geograph. Univ. Comenianae, Geologica,* Nr. ***15,*** 219 (1968).
3. Lomakin, B. A., *Z. Anorg. Chem.* ***187,*** 75 (1930).
4. Scheibe, G. und Schnettler, O., *Naturwissenschaften* ***19,*** 134 1931.
5. Gerlach, W., *Z. Anorg. Chem.* ***77,*** 213 (1929).
6. de Galan, L., *Spectrosc. Lett.* ***3,*** 123 (1970).
7. Eckschlager, K., *Chem. Listy* ***68,*** 750 (1974).
8. Lavrin, A., *Dissertation.* Archiv VŠB, Ostrava 1976.
9. Renner, E., *Mathematisch-statistische Methoden in der praktischen Anwendung,* S. 79. Verlag Paul Parey, Berlin—Hamburg 1970.
10. Flórián, K., *Chem. Zvesti* ***28,*** 204 (1974).
11. Flórián, K. und Pliešovská, N., *Chem. Zvesti* ***31***, 204 (1977).
12. Czakow, J., *Chem. Anal.* (Warsaw) ***5,*** 35 (1960).
13. Holdt, G., *Appl. Spectrosc.* ***16,*** 96 (1962).
14. Flórián, K., *Zborník vedeckých prác VŠT v Košiciach.* (Sammelschrift wissenschaftlicher Arbeiten der TH in Košice.) (im Druck).
15. Flórián, K. und Juričková, V., *Chem. Zvesti* ***31***, 45 (1977).
16. Flórián, K., Lavrin, A. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* ***27,*** 623 (1973).

Übersetzt von H. Seidel