

Zum Problem der Linearisierung von spektralanalytischen Eichkurven

J. KUBOVÁ und E. PLŠKO

*Geologisches Institut der Komenský-Universität,
811 00 Bratislava*

Eingegangen am 10. März 1977

Die Neigung der logarithmisch dargestellten spektralanalytischen Eichkurven sinkt in den meisten Fällen mit steigender Konzentration des zu analysierenden Elementes. Diese Erscheinung hängt mit der Selbstabsorption der Strahlung zusammen. Es wurde festgestellt, daß im Unterschied zur Intensitätsmessung in der Linienmitte die Messung der integralen Linienintensität zu einer Verbesserung des linearen Verlaufes der analytischen Eichkurven führt. Die Anwendung der integralen Intensität, die nur aus den durch die Selbstabsorption praktisch nicht beeinflussten Flügeln des Linienprofils berechnet wurde, liefert eine lineare analytische Eichkurve im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich, wobei ihre Richtungstangente kleiner als eins sein kann.

The spectral analysis calibration curves constructed logarithmically tend in most cases to decrease with the increase of concentration of the element to be analyzed. This finding is associated with the self-absorption of the radiation. In contrast to the intensity measurement in the line midpoint, the measurement of the integrated intensity of the line leads to an improved linear course of the analytical calibration curves. Employing the integral intensity, calculated only from the wings of the line profile which is virtually not affected by self-absorption, a linear analytical calibration curve was obtained within the concentration range under investigation, the line slope of which can be less than one.

Наклон спектральных аналитических калибрационных кривых в логарифмическом изображении в большинстве случаев уменьшается с повышением концентрации определяемых элементов. Это явление связано с самопоглощением излучения. Было обнаружено, что линейность улучшается, по сравнению с измерением интенсивности линий в середине, при определении интегральной интенсивности линий. Применение интегральной интенсивности, включающей боковые части профиля линии, которые практически не подвержены влиянию самопоглощения, придает аналитической калибрационной кривой линейность в целом исследованном диапазоне, где ее наклон может быть меньше единицы.

In der spektrochemischen Praxis wird die Abhängigkeit der Spektrallinenintensität (I) von der Konzentration des zu bestimmenden Elements am häufigsten durch die *Lomakin—Scheibe*-Beziehung [1, 2] beschrieben. In logarithmischer Form

$$Y = \log I = b \log c + \log a \quad (1)$$

entspricht diese Beziehung in den Koordinaten Y vs. $\log c$ und unter der Voraussetzung, daß die Parameter a und b konstant sind, der Gleichung einer Geraden.

Bei den experimentell bestimmten analytischen Eichkurven spektrochemischer Verfahren können die Meßpunkte in den gegebenen Koordinaten mit genügender Genauigkeit nur in 1—2 Konzentrationsordnungen durch eine gerade Linie verbunden werden. In diesem Konzentrationsintervall ist der b -Wert oft nahe eins. Fälle, in denen der b -Wert wesentlich kleiner ist, sind keine Ausnahme. Dies wird in der Literatur am häufigsten durch die Selbstabsorption erklärt. Die b -Werte, die größer als eins sind, sind selten.

Sowohl im Bereich der niedrigeren als auch der höheren Konzentrationen sinkt der b -Wert, die analytische Eichkurve wird gekrümmt und hat eine S -förmige Gestalt.

Die Gründe für die Abweichungen der praktisch konstruierten analytischen Eichkurven vom linearen Verlauf werden bei niedrigen Konzentrationen am häufigsten durch einen der folgenden systematischen Fehler verursacht. In erster Linie kann dies auf den Einfluß des Untergrundes bei der gemessenen Wellenlänge zurückgeführt werden [3], aber das untersuchte Element kann auch als Verunreinigung in dem für die Standardproben verwendeten Material vorliegen [4, 5], bzw. die gemessene Spektrallinie mit einer Linie eines anderen anwesenden Elementes zusammenfallen. Bei den photographischen Methoden kann sich im Bereich der kleinen Konzentrationen auch der Übergang in den unterexponierten gekrümmten Teil der Eichkurve der Emulsion bemerkbar machen. Dies gilt aber nur dann, wenn keine geeignete Schwärzungstransformation durchgeführt wird.

Es gelingt jedoch durch entsprechende Korrekturen, die genannten Einflüsse zu erniedrigen und in einigen Fällen sogar völlig zu beseitigen [6], so daß eine gute Linearisierung des unteren Teils der analytischen Eichkurve erreicht wird.

Anders sieht es mit der Korrektur der Krümmung von analytischen Eichkurven im Bereich höherer Konzentrationen aus. Bei der Erhöhung der Konzentration nimmt die in der Mitte des registrierten Profils der Spektrallinie gemessene Intensität, die bei den photographischen Verfahren als Maß für die Intensität der ganzen Spektrallinie gilt [7], mit der Konzentration des entsprechenden Elementes in der Entladung nicht mehr zu. Dies ist bedingt durch die Selbstabsorption, die zu einer Verbreiterung der Linie [8] führt. Die integrale Intensität der Linie wächst jedoch weiter, obwohl die Intensität in der Mitte konstant bleibt, wo sie nämlich

die der Strahlung eines absolut schwarzen Körpers entsprechende Sättigungsintensität nicht überschreiten kann. Infolge einer ungleichmäßigen Verteilung der Temperatur sowie der Teilchenkonzentration in der angewandten Anregungsquelle kann die in der Mitte der Spektrallinie gemessene Intensität mit der wachsenden Konzentration durch die gut bekannte Selbstumkehr sogar sinken. Die Abhängigkeit der Spektrallinienbreite von der Konzentration wurde bereits in geeigneter Weise für spektrochemische Zwecke ausgenutzt [9, 10]. Alle diese Erwägungen sind aber nur gültig, sofern das Profil der Linie durch die angewandte Apparatur (samt Detektor) aufgelöst werden kann.

Experimenteller Teil

Vor der eigentlichen Korrektur der analytischen Eichkurven haben wir den Zusammenhang zwischen der in der Mitte der registrierten Spektrallinie gemessenen Intensität und der integralen Intensität derselben Linie bei verschiedenen Spaltbreiten überprüft. Die integrale Intensität wurde durch numerische Integration, die später ausführlich beschrieben wird, bestimmt.

Die Spaltbreitenangaben wurden mit Hilfe der Beugungsmethode nach *Preuss* geeicht [11].

Zuerst wurde das Eisenspektrum bei verschiedenen Spaltbreiten aufgenommen (Bezeichnung Fe). Weiter wurden Spektralaufnahmen von Standardproben mit steigendem Strontiumgehalt von 0,01 bis 1% durchgeführt (Bezeichnung Sr). Die Zusammensetzung der Makrokomponenten der Standardproben entspricht den Tonmineralien.

Vor der Füllung in die Elektroden wurden die Standardproben mit Kohlepulver SU-602 und Li_2CO_3 im Gewichtsverhältnis 3:6:1 gemischt. Experimentelle Bedingungen der Aufnahmen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Experimentelle Bedingungen

Spektrograph	PGS-2 (Zeiss, Jena)
Gitter	651 Striche/mm, Blaze 300 nm, $m = 1$
Beleuchtung	Dreilinsensystem mit Zwischenblende 3,2 mm
Spaltbreite	s. Text zu Abbildungen
Wellenlängenbereich	Fe: 235—360 nm; Sr: 325—600 nm
Belichtungszeit	Fe: 30 s; Sr: 110 s
Elektroden	Fe: Stäbchen, $\varnothing$ 5 mm; Sr: SU-103, Elektrokarbon, Topofčany; Gegenelektrode: Zapfen $\varnothing$ 2 mm, Länge 6 mm; Trägerelektrode: Krater $\varnothing$ 2,5 mm, Tiefe 7 mm
Elektrodenabstand	4 mm
Anregung	Gleichstrombogen, 6 A, anodische Polarität der Trägerelektrode
Photoplatten	ORWO WU-3
Entwicklung	ORWO R 09; 1:20; 5 Min., 20°C
Photometer	Schnellphotometer (Zeiss, Jena), -4 dptr., Spaltbreite $b = 0,1$ mm

Die Schwärzungswerte wurden mit Hilfe der Eichkurve der Emulsion in Intensitätswerte transformiert. Die Eichkurve der Emulsion wurde unter Anwendung einer Vorkurve aufgestellt [12].

Außer der geläufigen Messung der Schwärzung in der Linienmitte ($I_{\max}$) wurde die integrale Intensität (I_{int}) der Linien auf folgende Weise bestimmt: Die Schwärzungswerte wurden schrittweise im ganzen Profil der Spektrallinie mit dem Intervall $5 \mu\text{m}$ gemessen, die gewonnenen Werte in Intensitätswerte transformiert und diese als Additivgrößen zusammengezählt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Aufnahme des Spektrums mit einem Sechsstufenfilter werden in den einzelnen Stufen Linien verschiedener Intensität aufgezeichnet. Das Profil der Linie wird aber nicht geändert. Durch die Messung der Intensität der Fe I 294,5 nm-Linie in einigen Filterstufen haben wir sowohl die Intensitäten im Maximum ($I_{\max}$) als auch die integrierten Werte (I_{int}) bestimmt. Die Abhängigkeit der $I_{\max}$ - von den I_{int} -Werten bei der Spaltbreite 0,006 mm ist graphisch in Abb. 1

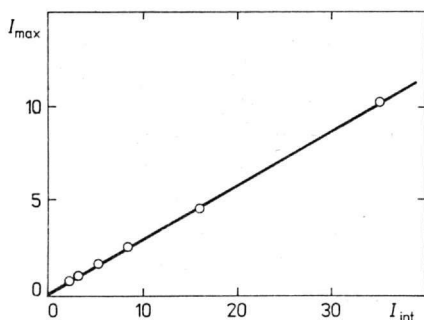


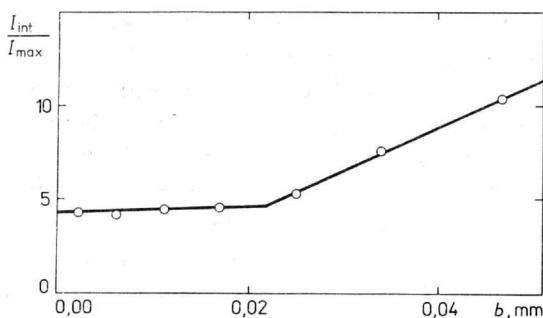
Abb. 1. Die Abhängigkeit der Intensität im Maximum ($I_{\max}$) von der integrierten Intensität (I_{int}).

Linie Fe I 294,5 nm; Spaltbreite $b = 0,006 \text{ mm}$; Sechsstufenfilter.

dargestellt. Aus dem linearen Verlauf dieser Abhängigkeit folgt, daß es in dem Falle, wo sich das Profil der Linie und damit auch ihre Breite nicht ändert, gleichgültig ist, ob man die maximalen oder die integralen Werte der Intensität nimmt. Das Verhältnis der integralen zur maximalen Intensität bleibt also im gegebenen Falle konstant. Anders sieht es aber im Falle der Untersuchung der registrierten integralen sowie maximalen Intensität in Abhängigkeit von der Spaltbreite des Spektrographen aus. Das eigentliche Profil der Linie bleibt dabei ungeändert, weil es sich um dieselbe Linie handelt. Es ändert sich nur das registrierte Profil durch die Veränderung der apparativen Funktion des Spektrographen. Das experimentell festgestellte Verhältnis $I_{\text{int}}/I_{\max}$ in Abhängigkeit von der Spaltbreite ist graphisch in Abb. 2 dargestellt.

Abb. 2. Die Abhängigkeit des Verhältnisses der Intensität im Maximum zur integralen Intensität $I_{\text{int}}/I_{\text{max}}$ von der Spaltbreite.

Linie Fe I 294,5 nm; Spaltbreite $b = 0,006$ mm.



Auf Grund der Arbeit von *van Cittert* [13, 14] soll sich die registrierte Halbwertsbreite der Spektrallinie mit wachsender Spaltbreite bis zur Erreichung der normalen Spaltbreite nicht wesentlich ändern. Für den verwendeten Spektrographen PGS-2 ($F=30$) und bei gegebener Neigung des Gitters ist für die gemessene Wellenlänge die normale Spaltbreite $b = 0,009$ mm. Wie man auf der Abb. 2 sieht, bleibt aber das Verhältnis $I_{\text{int}}/I_{\text{max}}$ bis zu ca. 0,022 mm konstant. Erst oberhalb dieser Spaltbreite beginnt die Zunahme des Verhältnisses. Das bedeutet, daß die Auflösung des Spektralgerätes in diesem Falle nicht durch die Eigenschaften des Gitters und durch die Spaltbreite sondern durch das Auflösungsvermögen des photographischen Materials bestimmt wird. Ähnliche Fälle wurden in der Arbeit [15] diskutiert. In derselben Arbeit wird das Auflösungsvermögen des dem WU-3 entsprechenden photographischen Materials mit 50 Linien/mm angegeben. Dem reziproken Wert entspricht dann die noch aufgelöste Linienbreite von 0,02 mm. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Spaltbreite, bei der es, entsprechend Abb. 2, zu einer Verbreiterung des Bildes der untersuchten Spektrallinie kommt. Unterhalb dieses Wertes wird das registrierte Profil der Spektrallinie durch die Eigenschaften des photographischen Materials und nicht durch das Beugungsbild des Spaltes beschränkt.

Die gewonnenen Resultate verwendeten wir in den folgenden Untersuchungen bei der Bewertung des Verlaufes der analytischen Eichkurven.

Auf Abb. 3 sieht man den Verlauf der analytischen Eichkurve für die Bestim-

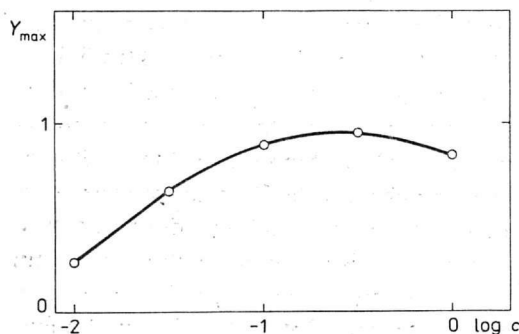


Abb. 3. Analytische Eichkurve für die Linie Sr I 460,7 nm.

$Y_{\text{max}}/\log c$ (% Sr); Spaltbreite $b = 0,016$ mm.

mung von Sr bei der üblichen Aufstellung. Im Konzentrationsbereich über 0,1% beginnt die Krümmung und in der Nähe von 0,3% Sr wird sogar eine Sättigung erhalten. Oberhalb dieser Konzentration ergibt sich wegen der ausgeprägten Selbstumkehr sogar ein Verlauf mit fallender Tendenz.

Die Selbstabsorption offenbart sich am stärksten in der Mitte der Spektrallinie. Aus diesem Grund wird die integrale Intensität einer Spektrallinie durch diese Erscheinung weniger beeinflusst als die in der Mitte der Linie gemessene Intensität. Auf Abb. 4 ist die graphische Darstellung der Abhängigkeit der integralen

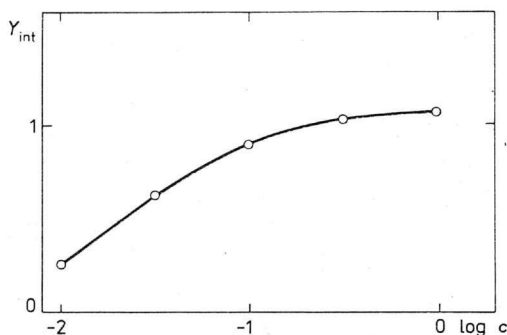


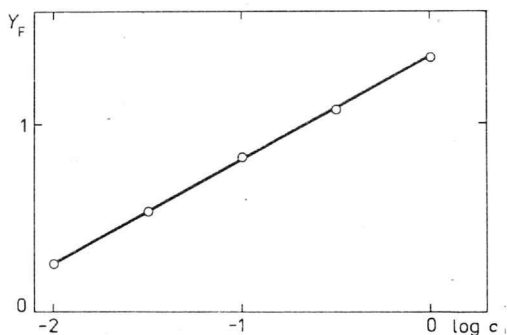
Abb. 4. Analytische Eichkurve für die Linie
Sr I 460,7 nm.
 $Y_{int}/\log c$ (% Sr); Spaltbreite
 $b = 0,016$ mm.

Intensität der Spektrallinie von Sr vom Logarithmus des Konzentrationswertes von Strontium. Dem Vergleich mit den in der Mitte der Spektrallinie gemessenen Intensitätswerten (Abb. 3) ist zu entnehmen, daß die analytische Eichkurve bei niedrigen Konzentrationen unter praktisch derselben Neigung verläuft, aber bei höheren Konzentrationen einen steileren Anstieg besitzt. Für analytische Zwecke kann sie dann auch für solche Konzentrationen verwendet werden, wo die Bestimmung unter normalen Bedingungen bereits unmöglich war.

Trotz der angeführten Verbesserung des Verlaufes der analytischen Eichkurve unter Anwendung der integralen Intensität zeigt sich bei höheren Konzentrationen noch immer der Einfluß der Selbstabsorption. Eine weitere Unterdrückung dieser Erscheinung kann noch durch die Berücksichtigung der integralen Intensität nur aus den Flügeln der Spektrallinie (I_F) erfolgen, die durch die Selbstabsorption praktisch kaum belastet sind. Die durch Selbstabsorption am meisten beeinflussten Werte aus der Mitte der Spektrallinie werden dabei nicht berücksichtigt. Die Abhängigkeit des Logarithmus der auf diese Art gewonnenen, nur die Flügel der Spektrallinie charakterisierenden Intensität vom Logarithmus des Konzentrationswertes wird für den untersuchten Fall von Strontium auf Abb. 5 dargestellt. Diese Abhängigkeit verläuft linear im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich. Dies deutet darauf hin, daß man durch dieses Verfahren den Einfluß der Selbstabsorption verhältnismäßig gut eliminieren kann.

Durch den Vergleich des Verlaufes der auf übliche Weise (I_{max}) sowie der mit Hilfe integraler Intensität (I_{int}) und auch der mit der integralen Intensität unter

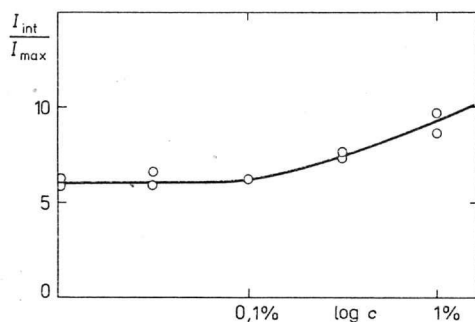
Abb. 5. Analytische Eichkurve für die Linie
Sr I 460,7 nm.
 $Y_F/\log c$ (% Sr); Spaltbreite $b = 0,016$ mm.



Anwendung nur der Linienflügel (I_F) konstruierten analytischen Eichkurven kann folgendes festgestellt werden: Im linearen Gebiet verlaufen alle drei analytische Eichkurven mit praktisch derselben Neigung. Der Winkel des Verlaufes ist aber in allen Fällen wesentlich kleiner als 45° ($b = 0,56$). Die durchgeführten Korrekturverfahren, die die Wirkung der Selbstabsorption auf das registrierte Profil der Spektrallinie berücksichtigen, beeinflussen diesen Winkel nicht. Daneben untersuchen wir noch die Abhängigkeit des Verhältnisses der integralen Intensität (I_{int}) zur Intensität, die in der Mitte der Linie gemessen wurde (I_{max}), vom Logarithmus des Konzentrationswertes. Die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit ist auf Abb. 6 dargestellt. Aus dem gegebenen Verlauf ist ersichtlich, daß das Verhältnis $I_{\text{int}}/I_{\text{max}}$ bis zur Konzentration von ca. 0,1% Sr praktisch konstant ist. Erst oberhalb dieses Wertes beginnt die Zunahme. Im Zusammenhang mit den auf Abb. 1 dargestellten Ergebnissen ist es möglich zu behaupten, daß sich das registrierte Profil der Sr-Linie auch bis zu 0,1% praktisch nicht ändert. Dies schließt eine Wirkung der Selbstabsorption auch bei niedrigeren Konzentrationen zwar nicht aus, ihre Deutung benötigt aber weitere Untersuchungen. Für die analytische Praxis führen die angeführten Korrekturverfahren zu einer gut brauchbaren Linearisierung der analytischen Eichkurven und so wird eine zuverlässige Analyse von höheren Konzentrationen ermöglicht.

Abb. 6. Die Abhängigkeit des Verhältnisses
der integralen Intensität zur Intensität im
Maximum ($I_{\text{int}}/I_{\text{max}}$) von der Sr-Konzentra-
tion (in %).

Linie Sr I 460,7 nm; Spaltbreite
 $b = 0,016$ mm.



Literatur

1. Lomakin, B. A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **75**, 187 (1930).
2. Scheibe, H. und Schnettler, O., *Naturwissenschaften* **19**, 134 (1931).
3. Honerjäger-Sohm, M. und Kaiser, H., *Spectrochim. Acta* **2**, 396 (1944).
4. Duffendack, O. S. und Wolfe, R. A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **10**, 161 (1938).
5. Proks, I., Plško, E. und Obert, T., *Chem. Zvesti* **17**, 830 (1963).
6. Plško, E. und Proks, I., *Acta Chim. (Budapest)* **30**, 267 (1962).
7. Prokofjev, V. K., *Spektrální analýza kovů a slitin, I.* (Spektralanalyse der Metalle und Legierungen, I.) S. 256. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1954.
8. Plško, E., *Spectrochim. Acta* **23B**, 455 (1968).
9. Junkes, J. und Salpeter, W., *Spectrochim. Acta* **7**, 60 (1955).
10. Rubeška, I. und Polej, B., *Appl. Spectrosc.* **16**, 104 (1962).
11. Preuss, E., *Spectrochim. Acta* **4**, 930 (1950).
12. Plško, E., *Chem. Zvesti* **23**, 150 (1969).
13. Van Cittert, P. H., *Z. Phys.* **65**, 547 (1930).
14. Van Cittert, P. H., *Z. Phys.* **69**, 298 (1931).
15. Plško, E., *Chem. Zvesti* **21**, 930 (1967).

Übersetzt von E. Plško