

Die Korrelation der Spektrallinien der alkalischen Elemente bei der Anregung in der Plasmaquelle

*O. FILO und †K. KLOSTERMANN

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

*†Friedrich-Schiller-Universität
Jena*

Eingegangen am 10. November 1979

Zur Publikation angenommen am 21. November 1980

Anhand von Streudiagrammen wurde die Möglichkeit der Anwendung von Plasmaquellen für die Anregung alkalischer Elemente untersucht. Gleichzeitig wurde die Stabilität dieser Quelle für die Anregung in der Emissions-Spektralanalyse verfolgt.

The possibility of transferred plasma source application for alkali elements excitation has been evaluated by means of scatter diagrams. Of the same time, the stability of this source for excitation in emission spectral analysis was studied.

Возможность возбуждения щелочных металлов в плазменном источнике была исследована при помощи диаграмм рассеяния. Одновременно был сделан анализ устойчивости этого источника с точки зрения спектрального эмиссионного анализа.

Die Korrelation der Spektrallinien der alkalischen Elemente wurde anhand von Streudiagrammen in mehreren Flammenarten beurteilt [1—3]. Zur Verwendung kamen laminare Azetylen—Luft-Flammen [1, 2] und turbulente Wasserstoff—Sauerstoff- sowie auch Azetylen—Sauerstoff-Flammen [3]. Die Plasmaquelle nach Kranz [4] liefert höhere Anregungstemperaturen als die eben genannten Flammen [5]. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb mittels der kombinierten Korrelations-Regressionsmethode [6, 7] die gegenseitige Korrelation der Y-Werte der Spektrallinien der Alkalielemente verfolgt, um die Möglichkeiten der gegenseitigen Anwendung der alkalischen Elemente als Bezugsэлементы bei Spektralanalysen zu prüfen.

Experimentelle Anordnung

Eine verunreinigungsfreie Plasmaquelle nach Kranz diente als Anregungsquelle der zu untersuchenden Lösungen. Die für den Betrieb der Plasmaquelle erforderliche Gleichspannung lieferte ein Dreiphasenbrückengleichrichter, der mit 6 handelsüblichen Siliziumgleichrichterdiodeen vom Typ SY 166 (Halbleiterwerk, Frankfurt/Oder) bestückt ist. Als Vorwiderstand fand ein wassergekühlter Cr/Ni-Draht Verwendung. Er begrenzte den Bogenstrom auf 15 A. Technischer Stickstoff (Sauerstoff- und Azetylenwerk, Erfurt) wurde als Arbeits- bzw. Transportgas verwendet. Zwecks Entfernung des in ihm enthaltenen

Tabelle 1

Experimentelle Bedingungen

A. Allgemeine und optische Angaben

Spektrograph	Dreiprismenspektrograph (Zeiss, Jena), DPS mit Kamera 70
Mitte des Wellenbereichs	600 nm
Abbildung	dreilinsig mit Zwischenabbildung
Höhe der Zwischenabbildungsblende	3,2 mm
Spaltbreite	0,020 mm
Emulsion	ORWO, WP-3 von 589,0 bis 589,6 nm (Na) ORWO, I-850 von 670,8 bis 794,8 nm (Li, K, Rb) ORWO, I-950 von 852,1 bis 894,3 nm (Cs)
Expositionszeit	60 s
Verwendete Konzentrationen der Lösungen	Li 0,1 mg ml ⁻¹ Na 0,01 mg ml ⁻¹ K 0,04 mg ml ⁻¹ Rb 0,85 mg ml ⁻¹ Cs 13,3 mg ml ⁻¹ *

B. Anregungsbedingungen

Anregungsart	übertragenes Plasma der Bogenentladung in N ₂ -Atmosphäre
Anregungsquelle	Kranzsche übertragene Plasmaquelle
Eingangsspannung	380 V
Intensität	15 A
Durchflußparameter des verwendeten Gases	Stabilisierungsgas: 3,0 l N ₂ min ⁻¹ Fördergas: 0,5 l N ₂ min ⁻¹

* Die Alkali-elemente befinden sich in den Lösungen als Nitrate. Die hohe Cs-Konzentration ist für die Erreichung geeigneter Schwärzungswerte der Cs-Linien notwendig.

Sauerstoffs passierte der Stickstoff einen Kupferkontakt. Der größte Teil des Stickstoffs gelangte danach über ein Strömungsmesser als Arbeitsgas durch zwei tangentiale Einblasöffnungen in das Mittelstück der Plasmaquelle und erzeugte den eigentlichen Plasmastrahl. Der Rest passierte ebenfalls ein Strömungsmesser und transportierte das mittels Ultraschall aus den Lösungen erzeugte Aerosol in die seitliche Zuführungsöffnung im Mittelstück der Plasmaquelle. Die Anordnung wurde durch einen handelsüblichen Ultraschallgenerator TuR USI 2 (Transformatoren- und Röntgenwerk, Dresden) in Verbindung mit einer speziell für analytische Zwecke konstruierten Zerstäubungseinrichtung vervollständigt. Um eine hohe Konstanz des erzeugten Aerosols zu erzielen wurde die jeweils am Ultraschallschwinger anliegende HF-Spannung mit einem Röhrenvoltmeter kontrolliert und das als Schallträger wirkende Koppelwasser zwischen Schwinger und Analysenflüssigkeit auf konstanter Temperatur gehalten.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mittels eines Dreiprismenspektrographen (Zeiss, Jena) einschließlich des üblichen Zwischenabbildungssystems.

Die eigentlichen experimentellen Bedingungen sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Die verwendeten Spektrallinien und deren Parameter [8] sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Angewendete Spektrallinien

Element	Wellenlänge nm	Intensität
Li	670,8	3600
Na	589,0	2000
Na	589,6	1000
K	766,5	1800
K	769,9	900
Rb	780,0	3000
Rb	794,8	1500
Cs	852,1	1500
Cs	894,3	800

Für die Y-Werte dieser Spektrallinien wurden in den Spektren die entsprechenden Schwächungswerte S gemessen und diese graphisch in die Y-Werte umgerechnet. Die Berechnung der Parameter der Streudiagramme [7] erfolgte nach dem von *Lavrin* und *Matherly* [9] vorgeschlagenen Programm SD-LM-69. Die Ergebnisse der statistischen Berechnung sind in den Tabellen 3 bis 7 angeführt. In Tabelle 3 sind es zwei Wertgruppen für die Kalium- und Rubidiumlinien und in den Tabellen 5a und 5b sind es ebenfalls zwei Gruppen von Werten für die Rubidiumlinien. In diesen Fällen wurde die zweite Wertgruppe bei jenen Messungen gewonnen, wo in deren Lösungen neben den gemessenen Elementen auch Cäsium in einer Konzentration von $13,3 \text{ mg ml}^{-1}$ anwesend war.

Tabelle 3

Werte der Streudiagrammparameter in bezug auf die Li-Bezugslinie

Spektrallinie	r	$t_{r=0}$ $S = 99,9\%$	s_{yx}	s_{yr}	$t_{s_{yx}-s_{yr}}$ $S = 99\%$	$s_{\Delta y}$	$t_{s_{\Delta y}-s_{yx}}$ $S = 99\%$
Na 589,0	0,279	+	0,041	0,012	-	0,039	+
Na 589,6	0,262	+	0,029	0,012	-	0,028	+
K 766,5	0,255	+	0,021	0,012	+	0,021	+
	0,398	+	0,043	0,023	+	0,040	+
K 769,9	0,275	+	0,017	0,012	+	0,018	+
	0,564	-	0,027	0,023	+	0,023	+
Rb 780,0	0,396	+	0,013	0,012	+	0,014	+
	0,477	+	0,034	0,023	+	0,030	+
Rb 794,8	0,416	+	0,010	0,012	+	0,012	+
	0,499	+	0,022	0,023	+	0,023	+
Cs 852,1	0,221	+	0,070	0,023	-	0,069	+
Cs 894,3	0,201	+	0,060	0,023	-	0,060	+

Tabelle 4a
Werte der Streudiagrammparameter in bezug auf die Bezugslinie Na 589,0 nm

Spektrallinie	r	$t_{r=0}$ $S = 99,9\%$	s_{yx}	s_{yr}	$t_{s_{yx}-s_{yr}}$ $S = 99\%$	$s_{\Delta y}$	$t_{s_{\Delta y}-s_{y_r}}$ $S = 99\%$
K 766,5	0,037	+	0,020	0,041	-	0,046	-
K 769,9	0,053	+	0,017	0,041	-	0,043	-
Rb 780,0	0,390	+	0,014	0,041	-	0,038	-
Rb 794,8	0,210	+	0,010	0,041	-	0,040	-
Cs 852,1	0,965	-	0,076	0,096	+	0,030	-
Cs 894,3	0,969	-	0,081	0,096	+	0,026	-

Tabelle 4b
Werte der Streudiagrammparameter in bezug auf die Bezugslinie Na 589,6 nm

Spektrallinie	r	$t_{r=0}$ $S = 99,9\%$	s_{yx}	s_{yr}	$t_{s_{yx}-s_{y_r}}$ $S = 99\%$	$s_{\Delta y}$	$t_{s_{\Delta y}-s_{y_r}}$ $S = 99\%$
K 766,5	0,032	+	0,020	0,029	+	0,036	+
K 769,9	0,080	+	0,017	0,029	+	0,032	+
Rb 780,0	0,447	+	0,013	0,029	-	0,026	+
Rb 794,8	0,243	+	0,010	0,029	-	0,028	-
Cs 852,1	0,955	-	0,076	0,076	+	0,023	-
Cs 894,3	0,960	-	0,081	0,076	+	0,023	-

Tabelle 5a

Werte der Streudiagrammparameter in bezug auf die Bezugslinie K 766,5 nm

Spektrallinie	r	$t_{r=0}$ $S = 99,9\%$	s_{YX}	s_{YR}	$t_{s_{YX}-s_{YR}}$ $S = 99\%$	$s_{\Delta Y}$	$t_{s_{\Delta Y}-s_{YX}}$ $S = 99\%$
Rb 780,0	0,332	+	0,013	0,020	+	0,020	+
	0,846	-	0,034	0,043	+	0,023	+
Rb 794,8	0,418	+	0,010	0,020	+	0,018	+
	0,778	-	0,022	0,043	+	0,029	+
Cs 852,1	0,868	-	0,070	0,043	+	0,039	+
Cs 894,3	0,893	-	0,061	0,043	+	0,029	-

Tabelle 5b

Werte der Streudiagrammparameter in bezug auf die Bezugslinie K 769,9 nm

Spektrallinie	r	$t_{r=0}$ $S = 99,9\%$	s_{YX}	s_{YR}	$t_{s_{YX}-s_{YR}}$ $S = 99\%$	$s_{\Delta Y}$	$t_{s_{\Delta Y}-s_{YX}}$ $S = 99\%$
Rb 780,0	0,369	+	0,014	0,017	+	0,017	+
	0,827	-	0,034	0,027	+	0,019	+
Rb 794,8	0,528	+	0,010	0,017	+	0,014	+
	0,798	-	0,022	0,027	+	0,017	+
Cs 852,1	0,595	-	0,070	0,027	-	0,058	+
Cs 894,3	0,627	-	0,060	0,027	-	0,048	+

Tabelle 6a

Werte der Streudiagrammparameter in bezug auf die Bezugslinie Rb 780,0 nm

Spektrallinie	r	$t_{r=0}$ $S = 99,9\%$	s_{YX}	s_{YR}	$t_{s_{YX}-s_{YR}}$ $S = 99\%$	$s_{\Delta Y}$	$t_{s_{\Delta Y}-s_{YX}}$ $S = 99\%$
Cs 852,1	0,751	—	0,070	0,034	+	0,050	+
Cs 894,3	0,761	—	0,061	0,034	+	0,041	+

Tabelle 6b

Werte der Streudiagrammparameter in bezug auf die Bezugslinie Rb 794,8 nm

Spektrallinie	r	$t_{r=0}$ $S = 99,9\%$	s_{YX}	s_{YR}	$t_{s_{YX}-s_{YR}}$ $S = 99\%$	$s_{\Delta Y}$	$t_{s_{\Delta Y}-s_{YX}}$ $S = 99\%$
Cs 852,1	0,573	—	0,070	0,022	—	0,060	+
Cs 894,3	0,699	—	0,061	0,022	—	0,048	+

Tabelle 7

Werte der orthogonalen Regressionskoeffizienten

X	R									
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
Li	670,8	589,0	589,6	766,5	769,9	780,0	794,8	852,1	894,3	
Na	11,399									
Na	7,937									
K	4,912	0,236	0,421							
K	3,647	0,265	0,709							
Rb	1,332	1,246	0,229	0,321	0,534					
Rb	2,195	0,552	0,953	0,753	1,311					
Rb	2,136	0,687	0,966	0,265	0,407					
Cs	0,966	0,789	1,001	0,449	0,798	2,531	5,094			
Cs	12,527	0,840	1,065	1,753	3,989	2,106	3,603			
Cs	11,374			1,469	3,193					

Diskussion

Bei der Untersuchung der einzelnen Parameter der Streudiagramme gilt in erster Linie dem Korrelationskoeffizienten besondere Aufmerksamkeit. Die Werte des Korrelationskoeffizienten für das Bezugsэлеment Li (Tabelle 3) sind meist niedrig und der Test seiner Übereinstimmung mit Null geht meist positiv aus. Höhere Werte des Korrelationskoeffizienten sind bei Kombinationen der Spektrallinienpaare Cs/Na (Tabelle 4a und 4b), Rb/K und Cs/K (Tabelle 5a und 5b) und Cs/Rb (Tabelle 6a und 6b) zu beobachten. In allen diesen Fällen ist die Übereinstimmung des Korrelationskoeffizienten mit Null aufgrund der Testprüfung abzulehnen. Der einzige Fall der Ablehnung des Tests $t_{r=0}$ bei Abwesenheit von Cs in der Lösung ist das Paar Rb 794,8/K 769,9. Beim Vergleich der Korrelation der Y-Werte der Spektrallinien der Alkalielemente bei der Anregung in verschiedenen Flammenarten [1—3, 10] ist festzustellen, daß die ermittelten Werte bei den Flammen günstiger liegen. Im gegebenen Fall ist eine Teilanalogie mit dem Verhalten der Alkalielemente in Flammen zu verzeichnen, da auch dort in der laminaren Azetylen—Luft-Flamme [2] für die Elementgruppe K, Rb und Cs sehr gute Korrelationen erzielt wurden, wogegen bei den Kombinationen Na/Li und besonders K/Li, Rb/Li und Cs/Li sowie auch Rb/Na und Cs/Na sehr ungünstige Korrelationen vorlagen. Im ganzen kann jedoch festgestellt werden, daß ein Überschuß an Cs bei den Alkalielementen die Korrelation erhöht. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine depressive Wirkung von Cs auf die Ionisierung der anderen Alkalielemente.

Aus dem Vergleich der Standardabweichungen s_{y_x} und s_{y_r} ist ersichtlich, daß dieselben bei den Flammen zwischen 0,011 und 0,060 und bei der Plasmaquelle zwischen 0,010 und 0,096 schwanken. Der größte Wert der Standardabweichung bei der Messung in Abwesenheit von Cs beträgt 0,041. Höhere Werte der Standardabweichungen beim Messen in Lösungen mit Cs sind durch höhere Cs-Konzentrationen und die damit zusammenhängenden Sedimente sowie die dadurch hervorgerufene Instabilität der Plasmaquelle verursacht.

In Tabelle 8 befinden sich die von *Lavrin* [10] festgestellten Standardabweichungen der Y-Werte für Flammen und für die Plasmaquelle. Es handelt sich hier um Streudiagrammwerte unter Anwendung von Li als Bezugsэлеment; die Messungen wurden 50mal wiederholt. Wenn für die Plasmaquelle zwei Werte angegeben sind, wurde der zweite in Anwesenheit von Cs gewonnen. Aus dem Vergleich der Standardabweichungen für Flammen und Plasmaquellen mit Hilfe des F-Tests bei einer Sicherheitsschwelle $\alpha = 0,05$ geht hervor, daß in den Fällen, wo die Übereinstimmung der Werte s_y widerlegt ist (Vorzeichen –), in den meisten Fällen kleinere Werte für die Plasmaquelle vorliegen. Das gestattet den Schluß, daß die Plasmaquelle eine größere Stabilität der emittierten Strahlung als die Flamme aufweist.

Tabelle 8

Vergleich der Werte s_V bei Flammen und bei der übertragenen Plasmaquelle

	X	Azetylen +Luft	Wasserstoff +Sauerstoff	Azetylen + Sauerstoff	Plasma	Azetylen +Luft	Wasserstoff +Sauerstoff	Azetylen + Sauerstoff
Li	670,8	0,048	0,035	0,042	0,012 (0,023)	-	-	-
Na	589,0	0,053	0,037	0,018	0,041	-	+	-
Na	589,6	0,060	0,033	0,025	0,029	-	+	+
K	766,5	0,045	0,025	0,027	0,021 (0,043)	-	+	-
K	769,9	0,039	0,026	0,026	0,017 (0,027)	-	-	-
Rb	780,0	0,036	0,027	0,025	0,013 (0,034)	-	+	+
Rb	794,8	0,042	0,031	0,026	0,010 (0,022)	-	-	-
Cs	852,1	0,044	0,032	0,023	0,070	-	-	-
Cs	894,3	0,028	-	0,013	0,060	-	-	-

Anzahl der Messungen 50.

Testprüfung der Übereinstimmung $s_{V_1} = s_{V_2}$.F-Test mit einer Sicherheitsschwelle $\alpha = 0,05$.

Aus dem Vergleich der Werte $s_{\Delta Y}$ und s_{Y_X} ist ersichtlich, daß ein signifikant niedrigerer Wert $s_{\Delta Y}$ lediglich bei den Linienpaaren Na/Cs und Cs 894,3/K 766,5 festgestellt wurde. Es sind dies die Linienpaare, bei denen ein hoher Wert des Korrelationskoeffizienten festgestellt wurde. Diese $s_{\Delta Y}$ -Werte sind jedoch im Schnitt nicht günstiger als die Werte der anderen Paare und weisen auch keine Verbesserung gegenüber den für Flammen gewonnenen Werten auf [1—3]. Daraus kann man schließen, daß der Wert des Korrelationskoeffizienten allein noch kein ausreichendes Kriterium für die Wahl der Anregungsbedingungen darstellt. Diese Schlußfolgerung stimmt mit den von *Plško* [11] festgestellten Tatsachen überein. Demgegenüber erlaubt die Testprüfung der Übereinstimmung der Werte $s_{\Delta Y}$ und s_{Y_X} bereits die Schlußfolgerung auszusprechen, ob unter den gegebenen Anregungsbedingungen das beigegebene Bezugsэлеment signifikant die Präzision der analytischen Bestimmung verbessert.

Außer den diskutierten Streudiagrammparametern wurden auch die Werte der orthogonalen Regressionskoeffizienten w_{orth} für alle Spektrallinienkombinationen berechnet (Tabelle 7). In den Fällen, wo zwei Werte angeführt sind, bezieht sich der zweite derselben immer auf den Fall, wo der Lösung $13,1 \text{ mg ml}^{-1}$ Cs beigegeben wurde. Die ungünstigen Werte weisen Kombinationen auf, wo die Linie Li 670,8 als Bezugslinie benützt wurde; eine Ausnahme stellt lediglich die Kombination Rb/Li dar. Sämtliche ungünstigsten w_{orth} -Werte sind prägnant größer als Eins. Die Werte s_{Y_X} und s_{Y_R} sind prägnant unterschiedlich, da die Korrelation zwischen den Werten Y_X und Y_R (Tabelle 3) ungenügend ist. Die Fluktuationen der Werte I_L infolge der Unterschiede in den Ionisationspotentialen folgen nicht der Fluktuation der I -Werte der anderen Alkaliэлеmente. Die Anwesenheit von Cs-Atomen beeinflußt diese Ionisationsverschiebungen nur geringfügig. Im Falle der Anwendung weiterer Alkaliэлеmente, bzw. deren Linien als Bezugslinien, ist eine bestimmte Verbesserung, besonders für einige Kombinationen Na/K, Rb/K und hauptsächlich für sämtliche Kombinationen Na/Cs zu beobachten.

Schlußfolgerung

Die angeführten Ergebnisse gestatten die Schlußfolgerung, daß die Plasmaquelle bei der Anregung von Alkaliэлеmenten keine besseren Ergebnisse als die Flamme liefert, da eine ungünstige gegenseitige Korrelation der Spektrallinien der Alkaliэлеmente auftritt. Die Stabilität der durch die Plasmaquelle emittierten Strahlung liegt mindestens auf der Stabilitätsebene der Flammen, was für die Anregung anderer, schwerer ionisierbarer Elemente ausgenützt werden kann.

Die Verfasser sprechen Doz. Ing. M. Matherny, DrSc., für viele wertvolle Ratschläge und Hinweise ihren aufrichtigen Dank aus.

Symbole

- r Korrelationskoeffizient
 I relative Intensität der Spektrallinie
 Y $\log I$
 ΔY $Y_x - Y_R$
 t statistische Testprüfung; die getestete Hypothese wird im Subskriptum angeführt
 s Standardabweichung
 S statistische Sicherheit in %
 $+$ bei statistischen Testen die Bestätigung der getesteten Hypothese
 $-$ bei statistischen Testen die Ablehnung der getesteten Hypothese
 X im Subskriptum bezieht sich auf die Linie des analytischen Elements
 R im Subskriptum bezieht sich auf die Linie des Bezugslements

Literatur

1. Filo, O., Lavrin, A. und Matherny, M., *Mikrochim. Acta* 5, 801 (1967).
2. Lavrin, A. und Matherny, M., *XIV. Colloquium Spectroscopicum Internationale*, S. 1135, Debrecen 1967.
3. Lavrin, A. und Matherny, M., *III International Congress of Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry*, S. 33, Paris 1971.
4. Kranz, E., *Monatsberichte der DAW zu Berlin* 5, 308 (1963).
5. Kranz, E., *XIV. Colloquium Spectroscopicum Internationale*, S. 697, Debrecen 1967.
6. Strasheim, A. und Keddy, R. J., *Appl. Spectrosc.* 12, 29 (1958).
7. Holdt, G. und Strasheim, A., *Appl. Spectrosc.* 14, 64 (1960).
8. Zajdel, A. N., Prokofjev, V. K., Rajskej, S. M., Slavnyj, V. A. und Šrejder, E. Ja., *Tablicy spektralnych linij*. Nauka, Moskva 1969.
9. Lavrin, A. und Matherny, M., *Rechenprogramm* (unveröffentlichte Angaben).
10. Lavrin, A., *Dissertation*. Bergakademie, Ostrava 1975.
11. Plško, E., *Wissenschaftlich-Technischer Informationsdienst*. Zentrales Geologisches Institut, Berlin, Heft 6, 43 (1976).

Übersetzt von O. Filo