Festlegung der linearverlaufenden Kalibrationsfunktionen in der Emissionsspektrochemie*

K. FLÓRIÁN, A. LAVRIN und M. MATHERNY

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

Eingegangen am 12. Dezember 1972

Es wurden die Möglichkeiten der Festlegung von linearverlaufenden Kalibrationsfunktionen in der emissionsspektrochemischen Analyse untersucht. Für die Bestimmung der Linearität der Kalibrationsfunktionen wurde eine Testprozedur entworfen. Die Linearität der festgelegten Geraden wurde durch eine Begrenzung der Glieder der Ausgangsmatrix der $\langle \Delta Y : \log C_x \rangle$-Wertepaare erreicht. Diese Begrenzung steht mit der Streuung der Untergrundintensität in einem funktionellen Zusammenhang.

The possibilities of linear calibration function construction in emission spectrochemical analysis were studied. A testing procedure was developed for linearity determination of these functions. The linearity was guaranteed by limiting the number of pair of values $\langle \Delta Y : \log C_x \rangle$ from the original group. This limitation is a function of the intensity fluctuation in the spectra background.

Bei der Festlegung der Kalibrationsfunktionen in der Emissionsspektrochemie verwendet man immer eine Ausgangsmatrix der $\langle \Delta Y \quad \log C_x \rangle$-Wertepaare und die modifizierte logarithmische Form (*1*) der Lomakin—Scheibe-Gleichung [1—4]

$$\Delta Y = A_{x,r} + B_x \log C_x . \qquad (1)$$

Der Rechengang stützt sich auf die Idee der Methode der kleinsten Quadrate, und deshalb führen die Ergebnisse logischerweise immer zu Geraden, die durch zwei Parameter, den $A_{x,r}$ und B_x definiert sind [4—6]. Die Situation ist aber durch die Tatsache kompliziert, daß die einzelnen ΔY-Werte im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich nicht immer dem berechneten Verlauf der Kalibrationsgeraden entsprechen. In einigen Bereichen können sogar den günstigeren Verlauf Kurven darstellen, oder aber kombinierte Funktionen, die aus einem linearen und einem gekrümmten Teil bestehen. Solche $\langle \Delta Y \quad \log C_x \rangle$-Wertepaare, die die Linearität stören, sind aber vom spektrochemischen Standpunkt unerwünscht und sind oft ein Produkt eines fehlerhaften Vorganges, z. B. bei der Auswertung der photographischen Aufnahmen. Deshalb muß bei der Festlegung von Kalibrationsgeraden die Linearität getestet werden. In den Fällen, wo keine linearverlaufenden Funktionen erreicht werden, ist es im Weiteren notwendig ein Verfahren

* Vorgetragen an der Sitzung des Ungarischen Vereins für Emissionsspektrochemie in Budapest, am 3. Dezember 1971.

einzuschalten, das die Zahl der $\langle \Delta Y : \log C_x \rangle$-Wertepaare der Ausgangsmatrix begrenzt, zw. so, daß diejenigen ΔY-Werte, die die Störung der Linearität im Gebiete der kleineren Konzentrationen verursachen, von der Ausgangsmatrix weggelassen wurden. Selbstverständlich muß so ein Begrenzungsverfahren streng die spektrochemischen Eigenschaften der ΔY-Werte und auch ihre Ermittlungsart berücksichtigen [7].

Die Störung der Linearität der Kalibrationsgeraden im Gebiete der höheren Konzentrationen kann viel einfacher beseitigt werden, z. B. durch eine Auswechselung der analytischen Linie. Deshalb wird in diesem Artikel dieses Problem nicht zur Diskussion gebracht.

Theoretischer Teil

Die komplexe Bearbeitung des angeschnittenen Problems verlangt in erster Linie die Definierung der Festlegungsprozedur der Kalibrationsfunktionen. Weiter ist es notwendig für die Prüfung der Linearität der festgelegten Geraden eine Testprozedur zu entwerfen, und schließlich ist das Problem der Begrenzung der Glieder der Ausgangsmatrix zu lösen. Diese drei Probleme stehen in Zusammenhang, und bei einem gekoppelten Verfahren müssen sie im Rahmen einer Rechenprozedur auf dem Iterationsprinzip aufgestellt werden.

Festlegung der Kalibrationsfunktionen

Die Kalibrationsgerade ist der Emissionsspektrochemie durch die modifizierte logarithmische Form (*1*) der empirischen Lomakin—Scheibe-Gleichung definiert [4]. Die Koeffizienten $A_{x,r}$ und B_x sind die gesuchten Grundparameter, die auf Grund einer Matrix der $\langle \Delta Y_{i,j} : \log C_{x,j} \rangle$-Wertepaare feststellbar sind (Abb. 1). Die $\Delta Y_{i,j}$-Werte entstehen aus der Differenz der Y-Werte und sind von den zuständigen $S_{x,i,j}$- und $S_{r,i,j}$-Werten durch eine beliebige Transformationsprozedur abgeleitet

$$\Delta Y_{i,j} = Y_{x,i,j} - Y_{r,i,j}. \tag{2}$$

Hier ist zu bemerken, daß die ΔY-Werte entweder von solchen Y-Werten entstehen können, bei deren Berechnung keine Untergrundkorrektur vorgenommen wird, oder

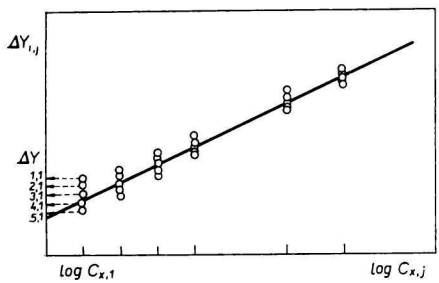

Abb. 1. Schematische Darstellung einer Kalibrationsgeraden. $i = 1 \rightarrow k$; $j = 1 \rightarrow m$.

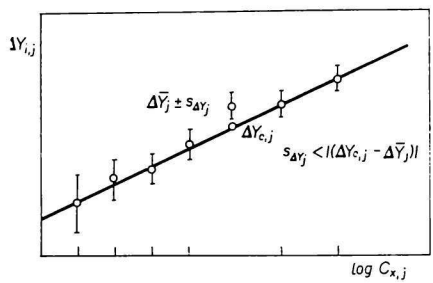

Abb. 2. Veranschaulichung der Bedeutung der Standardabweichungen der $\overline{\Delta Y}$-Mittelwerte bei der Festlegung der Kalibrationsgeraden.

von solchen, wo die Untergrundkorrektur nur bei der analytischen Linie oder nur bei der Bezugslinie oder aber bei beiden Linien gleichzeitig durchgeführt wird. Diese Tatsache wird in den weiteren Prozeduren berücksichtigt werden.

Die Festlegungsprozedur der Kalibrationsgeraden stützt sich auf die Minimalisierung der Funktion (*1*) durch die Idee der Methode der kleinsten Quadrate [6]

$$f\{A_{x,r}; B_x\} = \sum_1^m \sum_1^k \varepsilon_{i,j} = \sum_1^m \sum_1^k [\Delta Y_{i,j} - (A_{x,r} + B_x \log C_{x,j})]^2. \tag{3}$$

Bei der Berechnung der Grundparameter werden zuerst die zwei partialen Derivationen der Gleichung (*3*), u. zw. eine für $A_{x,r}$ und die zweite für B_x gelöst und mit Null gleichgelegt. Die Grundparameter ergeben sich durch die Separation der gesuchten Werte aus den genannten zwei partialen Derivationen

$$A_{x,r} = \frac{\sum_1^k \log C_{x,j} \cdot \sum_1^k \sum_1^m \log C_{x,j} \cdot \Delta Y_{i,j}}{(\sum_1^k \log C_{x,j})^2 - k \sum_1^k \log (C_{x,j})^2} - \frac{\sum_1^k \sum_1^m \Delta Y_{i,} \quad \sum_1^k \log (C_{x,j})^2}{(\sum_1^k \log C_{x,j})^2 - k \sum_1^k \log (C_{x,j})^2} \tag{4}$$

$$B_x = \frac{\sum_1^k \sum_1^m \Delta Y_{i,j} \cdot \sum_1^k \log C_{x,j}}{(\sum_1^k \log C_{x,j})^2 - k \sum_1^k \log (C_{x,j})^2} - \frac{k \sum_1^k \sum_1^m \Delta Y_{i,j} \cdot \log C_{x,}}{(\sum_1^k \log C_{x,j})^2 - k \sum_1^k \log (C_{x,j})^2} \tag{5}$$

Selbstverständlich ist es bei diesem Rechengang wünschenswert auch weitere statistische Werte zu berechnen [5]. Eine besondere Wichtigkeit muß man der sog. durchschnittlichen Standardabweichung der ΔY-Werte zuerkennen

$$\bar{s}_{\Delta Y} = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_k^m (\overline{\Delta Y}_j - \Delta Y_{c,j})^2}, \tag{6}$$

wo die $\overline{\Delta Y}_j$- und $\Delta Y_{c,j}$-Werte auf Grund der folgenden Gleichungen berechnet wurden

$$\overline{\Delta Y}_j = \frac{1}{k} \sum_1^k \Delta Y_{i,j}, \tag{7}$$

$$\Delta Y_{c,j} = A_{x,r} + B_x \log C_{x,j}. \tag{8}$$

Der $\bar{s}_{\Delta Y}$-Parameter ermöglicht letztlich die Berechnung der Werte der relativen Präzision der Konzentrationsbestimmung, die sich auf den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich bezieht [8]

$$s_C/C\ [\%] = 2{,}3\, \bar{s}_{\Delta Y} \frac{100}{B_x}. \tag{9}$$

Neben dem durchschnittlichen Standardabweichungswert (*6*) besitzt auch die Standardabweichung der einzelnen j-Gruppenwerte eine gewisse Bedeutung, hauptsächlich beim Aussuchen der störenden, mit dem systematischen Fehler belasteten ΔY-Wertegruppen

$$= \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_1^k (\Delta Y_{i,j} - \overline{\Delta Y}_j)^2}. \tag{10}$$

Prüfung der Linearität der Kalibrationsgeraden

Die Prüfung des linearen Charakters der festgelegten Geraden verlangt erstens die Berechnung von zwei quadratischen Abweichungswerten [9]. Der erste wurde von der kompletten Matrix der $\Delta Y_{i,j}$-Werte ermittelt

$$(s_1)^2 = \frac{m \sum_1^m (\overline{\Delta Y}_j - \Delta Y_{c,j})^2}{m - 2} \tag{11}$$

Die Gleichung (*11*) berücksichtigt die Abweichung der $\overline{\Delta Y}_j$-Mittelwerte von den zugehörigen berechneten $\Delta Y_{c,j}$-Werten. Die zweite quadratische Abweichung stützt sich auf die Differenzbildung zwischen den einzelnen $\Delta Y_{i,j}$-Werten und dem zugehörigen $\overline{\Delta Y}_j$-Mittelwert. Dadurch werden die Abweichungen der $\Delta Y_{i,j}$-Werte im Rahmen der wiederholten Messungen der einzelnen j-Gruppen veranschaulicht und in Betracht gezogen

$$(s_2)^2 = \frac{\sum_1^m \sum_1^k (\Delta Y_{i,j} - \overline{\Delta Y}_j)^2}{k(m - 1)} \tag{12}$$

Von diesen zwei quadratischen Abweichungswerten bildet man den Quotient so, daß immer der größere Wert durch den kleineren dividiert wird. Der häufigste Fall ist, wenn $(s_1)^2 \geq (s_2)^2$. Der ermittelte Quotient ist der gesuchte t_c-Testwert. Diesen muß man mit einem Tabellenwert t_{tab} der F-Verteilung [10], und zwar für eine gewisse im Voraus gewählte statistische Sicherheit S [%] und für zwei Freiheitsgrade f_1 und f_2 vergleichen

$$f_1 = k(m - 1), \tag{13}$$

$$f_2 = m - 2. \tag{14}$$

Falls $t_c \leq t_{\text{tab}}$, ist die getestete Hypothese bestätigt, und die $\Delta Y_{i,j}$-Werte entsprechen dem berechneten Verlauf der Kalibrationsgeraden. Das Ergebnis wird konventionell mit $\ominus$ bezeichnet und die Funktion als linear anerkannt. Wenn aber $t_c > t_{\text{tab}}$, muß man die Hypothese ablehnen. Die $\Delta Y_{i,j}$-Werte entsprechen nicht genügend dem berechneten Verlauf der Kalibrationsgeraden. Das Testergebnis wird konventionell mit $\ominus$ bezeichnet, und die Funktion wird als nichtlinear anerkannt. In einem solchen Fall ist eine weitere Linearisierungsprozedur einzuleiten.

Begrenzungsverfahren der Glieder der $\langle \Delta Y : \log C_x \rangle$-Wertepaare

Die Linearität der Kalibrationsgeraden wird oft durch einige Gruppen von ΔY_j-Werten gestört. Deshalb ist es möglich, eben durch die Begrenzung der Ausgangsmatrix der $\langle \Delta Y_{i,j} : \log C_{x,j} \rangle$-Wertepaare um diese störenden $\Delta Y_{i,j}$-Werte die Linearität zu erreichen. Das Problem liegt in der Festlegung der die Linearitätsstörung hervorrufenden ΔY-Werte.

Die Abweichung der Kalibrationsfunktionen vom linearen Charakter im Bereich niedriger Konzentrationen kann zunächst nur so beseitigt werden, daß diejenigen $\Delta Y_{i,j}$-Werte, die gleich oder unterhalb eines gewissen ΔY_0-Grenzwertes liegen, von der Ausgangsmatrix ausgeschlossen werden. Der ΔY_0-Grenzwert ist aber eng mit der Garantiegrenze der Reinheit (C_G) verbunden [11, 12]. Die Bestimmung der ΔY_0-Grenzwerte

muß deshalb von der Festlegung der Standardabweichung und dem arithmetischen Mittelwert der Untergrundintensität ausgehen. Das Problem ist aber noch dadurch kompliziert, daß bei der Bestimmung des Mittelwertes der Untergrundintensität $\overline{I_{x,U}}$ und deren Fluktuation oft eine kleinere Zahl ($n < 30$) der Schwärzungswerte zur Verfügung steht.

Der entworfene Algorithmus der Begrenzungsverfahren verläuft folgend. Als erstes werden in der Umgebung der analytischen Linie an solchen Stellen, die sicher frei von der systematischen Untergrundstruktur sind, die Schwärzungswerte $S_{x,U,p}$ gemessen. Diese Werte muß man in die Intensitätswerte $I_{x,U,p}$ umsetzen, und von diesen Werten wird der Mittelwert und dessen Standardabweichung berechnet

$$\overline{I_{x,U}} = \frac{1}{n} \sum_{1}^{n} I_{x,} \qquad p = 1 \rightarrow n, \tag{15}$$

$$s_{I_{x,U}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{1}^{n} (I_{x,U,p} - \overline{I_{x,U}})^2}. \tag{16}$$

Falls $n < 30$, ist es notwendig noch den $s_{I_{x,U}}$-Wert mit dem Korrektionsfaktor K_s zu multiplizieren. Dieser ergibt sich aus der χ^2-Verteilungstabelle [13]

$$K_s = \frac{n-1}{\chi^2 1 - \alpha/2}. \tag{17}$$

Der $s_{I_{x,U}}$-Standardabweichungswert muß ähnlich wie bei der Garantiegrenzeberechnung im Sinne des Vorschlags von *Kaiser* [11] noch durch den Faktor *6* multipliziert werden

$$[s_{I_U}]_0 = 6\, K_s\, s_{I_{x,U}}. \tag{18}$$

Der $[s_{I_U}]_0$-Wert ist dann der Ausgangswert für die weiteren Rechengänge die zum ΔY_0--Wert führen. Der weitere Rechengang spaltet sich ähnlich wie bei der Berechnung der Nachweis- und Garantiegrenzen [12] auf vier Teilschritte auf, abhängig davon, wo die Untergrundkorrektur bei der Festlegung der Kalibrationsgeraden durchgeführt wird.

Berechnung für den Fall, wenn keine Untergrundkorrektur vorgenommen wird

$$\Delta Y_0 = \log \{\overline{I_{x,U}} + [s_{I_U}]_0\} - Y_{r,l+U}. \tag{19a}$$

Berechnung für den Fall, wenn man nur die analytische Linie auf die Untergrundintensität korrigiert

$$\Delta Y_0 = \log \{[s_{I_U}]_0\} - Y_{r,l+U}. \tag{19b}$$

Berechnung, wenn bei beiden Linien die Untergrundkorrektur vorgenommen wird

$$\Delta Y_0 = \log \{[s_{I_U}]_0\} - Y_r. \tag{19c}$$

Berechnung, wenn man nur die Bezugslinie auf die Untergrundintensität korrigiert

$$\Delta Y_0 = \log \{\overline{I_{x,U}} + [s_{I_U}]_0\} - Y_r. \tag{19d}$$

Der berechnete ΔY_0-Wert ermöglicht die Begrenzung der Anzahl der Glieder der Ausgangsmatrix. Diese Begrenzung fußt darauf, daß von der ganzen j-Zahl der $\langle \Delta Y_{i,j} : : \log C_{x,j} \rangle$-Wertepaare, diejenigen Gruppen, wo mindestens ein $\Delta Y_{i,j}$-Wert kleiner oder gleich dem ΔY_0-Wert ist, von der weiteren Rechenprozedur ausgelassen werden müssen.

Nach der Reduktion der Anzahl der $\langle \Delta Y_{i,j} : \log C_{x,j} \rangle$-Wertepaare müssen von neuem die Grundparameter der Kalibrationsgeraden durch das *Rechenprogramm AF-LM-69* [6] berechnet und die Linearität der neuerhaltenen Geraden geprüft werden. Bei einer positiven Aussage des Linearitätstestes können die Grundparameter sowie die Kalibrationsfunktion für die Konzentrationsbestimmung angewendet werden. Anhand der Gleichung (*1*) und der ΔY_0-Werte ist es weiter möglich für die endgültige Kalibrationsgerade den C_0-Wert zu bestimmen, der entweder gleich oder höher als die Garantiegrenze der Reinheit liegt.

Die Begrenzung der $\langle \Delta Y_{i,j} : \log C_{x,j} \rangle$-Wertepaare der Ausgangsmatrix hat aber gewisse Einschränkungen. Für eine Konzentrationsordnung müssen mindestens drei $C_{x,j}$-Werte mit den entsprechenden $\Delta Y_{i,j}$-Wertegruppen zur Verfügung stehen.

Experimenteller Teil

Die Kalibrationsfunktionen von Neben- und Spurenelementen in einigen MgO-Pulvermatrizen, wurden um die im theoretischen Teil ausgeführten Ideen zu bestätigen, durch eine Lösungsspektralanalyse verfolgt. Die Tabelle 1 faßt die allgemeinen, optischen und Anregungsbedingungen zusammen, und die Tabelle 2 enthält die verwendeten Spektrallinien gemeinsam mit einigen ihren bedeutendsten Parametern [14]. Die Pulverproben wurden aus der Bohrung einer Graphitelektrode verdampft, und die Lösungen wurden in Kapillarelektroden, deren spektrochemische Eigenschaften schon früher untersucht wurden, angeregt [15, 16]. Die in der Tabelle 3 und 4 zusammengestellten

Tabelle 1

Experimentelle Bedingungen

A. Allgemeine und optische Bedingungen		
Spektrograph	Gitterspektrograph PGS-2: $m = 2$; $D = 3{,}76$ A mm^{-1}: einfacher Durchgang	
Abbildungsart	dreilinsig mit Zwischenabbildung	
Abbildungsblende	3,2 mm	
Spaltbreite	0,040 mm	
Methode	Pulveranalyse	Lösungsanalyse
Elektrodenmaterial	Graphit, VEB Elektrokarbon, Topolčany	
Trägerelektrode	SU-304	SU-404
Gegenelektrode	SU-201	SU-202
Elektrodenabstand	4,0 mm	5,0 mm
Verdünnungsmittel	Graphitpulver SU-602	—
B. Anregungsbedingungen		
Anregungsart	Wechselstromabreißbogen	Wärmegezündete Wechselstrombogen
Anregungsquelle	BIG-100	DG-1
Primärspannung	220 V	220 V
Primärintensität	7,2 A	ca 12 A
Dämpfungswiderstand	—	10 Ω
Expositionszeit	100 s	5 × 15 s
C. Registrationsbedingungen		
Emulsion	ORWO, Blau-Extrahart Spektralplatten, WU-3	
Entwickler	ORWO, Final-Feinkorn, F-43: 10 Minuten bei 20 °C	

Tabelle 2

Verwendete Spektrallinien und deren Parameter

Element	Wellenlänge λ [nm]	Intensität im Cu-Bogen
Analytische Linien		
Cr I	302,16	360
Ni I	301,20	300
V I	318,54	500
Bezugslinien		
Pd I	302,79	130
Co I	304,40	160

Tabelle 3a

Parameter der Kalibrationsgeraden für die Pulvermethode vor dem Begrenzungsverfahren

Parameter	Analytische Linienpaare					
	Cr 302/Pd 302		Ni 301/Pd 302		V 318/Pd 302	
	1	*2*	*1*	*2*	*1*	*2*
m	8	8	8	8	8	8
k	5	5	5	5	5	5
B_x	0,70	0,99	0,62	1,01	0,72	0,98
s_{B_x}	±0,02	±0,02	±0,02	±0,03	±0,02	±0,04
$t_{B_x=1}$ $\alpha = 0,05$	⊖	⊕	⊖	⊕	⊖	⊕
$s_{\Delta Y}$	±0,103	±0,105	±0,131	±0,175	±0,175	±0,112
Linearität $\alpha = 0,05$	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖

Bemerkung:

1. $\Delta Y = Y_{x,l+U} - Y_{r,l+U}$; $\Delta Y = Y_x - Y_{r,l+U}$.

Tabelle 3b

Parameter der Kalibrationsgeraden für die Pulvermethode nach dem Begrenzungsverfahren

Parameter	Analytische Linienpaare					
	Cr 302/Pd 302		Ni 301/Pd 302		V 318/Pd 302	
	1	*2*	*1*	*2*	*1*	*2*
m	8	8	8	8	8	8
k	5	5	5	5	5	5
B_x	0,99	0,95	1,01	0,95	0,98	0,93
s_{B_x}	±0,02	±0,03	±0,03	±0,04	±0,02	±0,03
$t_{B_x=1}$ $\alpha = 0,05$	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊖
$s_{\Delta Y}$	±0,105	±0,082	±0,175	±0,084	±0,112	±0,076
Linearität $\alpha = 0,05$	⊖	⊕	⊖	⊕	⊖	⊕

Tabelle 4a

Parameter der Kalibrationsgeraden für die Lösungsmethode vor dem Begrenzungsverfahren

Parameter	Analytische Linienpaare			
	Cr 302/Co 304		Ni 301/Co 304	
	1	*2*	*1*	*2*
m	7	7	7	7
k	4	4	4	4
B_x	0,85	1,16	0,84	0,95
s_{B_x}	±0,03	±0,06	±0,03	±0,04
$t_{B_x=1}$ $\alpha = 0{,}05$	⊖	⊖	⊖	⊕
$\overline{s_{\Delta Y}}$	±0,09	±0,21	±0,07	±0,09
Linearität $\alpha = 0{,}05$	⊖	⊕	⊕	⊕

Tabelle 4b

Parameter der Kalibrationsgeraden für die Lösungsmethode nach dem Begrenzungsverfahren

Parameter	Analytische Linienpaare			
	Cr 302/Co 304		Ni 301/Co 304	
	1	*2*	*1*	*2*
m	5	5	6	6
k	4	4	4	4
B_x	1,03	1,07	0,94	1,01
s_{B_x}	±0,04	±0,10	±0,03	±0,03
$t_{B_x=1}$ $\alpha = 0{,}05$	⊕	⊕	⊕	⊕
$\overline{s_{\Delta Y}}$	±0,07	±0,11	±0,07	± 0,08
Linearität $\alpha = 0{,}05$	⊕	⊕	⊕	⊕

Angaben zeigen die Ergebnisse der Experimente. Neben den erstgewonnenen Grundparametern der Kalibrationsgeraden, gemeinsam mit ihren Standardabweichungswerten, sind auch einige weitere Werte angegeben, die durch die Begrenzung der ursprünglichen Ausgangsmatrix erreicht wurden.

Diskussion

Die durch die Methode der kleinsten Quadrate berechneten spektrochemischen Kalibrationsgeraden [5, 6] sind von ausschlaggebender Bedeutung, da die Werte der Grundparameter nicht nur für die Konzentrationsbestimmung, sondern auch für die Nachweisgrenzebestimmung unentbehrlich sind [12, 17]. Falsche Grundparameterwerte führen

logischerweise zu systematischen Fehlern bei der Auswertung, und deshalb ist es notwendig, die Glaubwürdigkeit der Grundparameter zu sichern. Die notwendige Sicherung besteht in der Tatsache, daß alle $\Delta Y_{i,j}$-Werte, im Rahmen der gewählten statistischen Sicherheit, dem Verlauf der berechneten Kalibrationsgeraden entsprechen. Diese Voraussetzung muß noch durch eine Linearisierungsprüfung bestätigt werden.

Der lineare Charakter der Kalibrationsfunktionen wird in den meisten Fällen entweder bei solchen Funktionen gestört, die aus Y-Werten konstruiert sind, wo keine Untergrundkorrektur durchgeführt wird [7, 18], oder aber auch bei korrigierten Funktionen, aber ausschließlich im Bereich der kleineren Konzentrationen. Nur in seltensten Fällen kann man eine Krümmung der Kalibrationsfunktionen im Bereich der höheren Konzentrationen beobachten. Diese Störungsart des linearen Charakters der Kalibrationsfunktionen ist dann hauptsächlich durch die Selbstabsorptionsprozesse in der Plasmahülle oder aber durch die ungenügende Präzision der Schwärzungswertemessung im Bereich $S > 1{,}50$ sowie durch eine evtl. fehlerhafte Transformierung der S-Werte verursacht. Durch Austausch der analytischen Linie für eine solche mit einer niedrigeren absoluten Intensität kann dieses Phänomen weitgehend beseitigt werden. Auch die Anwendung der von *Kerekes* und *Ág* [20] modifizierten Lomakin—Scheibe-Gleichung (*1*) bietet eine Möglichkeit der Linearisierung der Kalibrationsfunktionen im Bereich der höheren Konzentrationen. Für die Linearisierung des oberen Teils der Kalibrationsfunktion haben *Kubová* und *Plško* [21] einen ganz unterschiedlichen Weg gefunden. Sie verwenden anstatt der „Peak" Schwärzungswerte die Schwärzungswerte die am „Flügel" der Spektrallinienprofile gemessen werden.

Außer dieser Erscheinung kann die Linearität ausnahmsweise auch durch eine einzige Gruppe von $\langle \Delta Y_{i,j} : \log C_{x,j} \rangle$-Wertepaaren gestört werden, und zwar meistens im Bereich der mittleren, oder manchmal auch der höheren Konzentrationsbereiche (Abb. 2). Dieses Phänomen ist entweder durch grobe experimentelle Fehler (Auswertungsfehler, falsche Konzentrationsangabe, Rechenfehler etc.) verursacht, oder aber durch einen nichtidentifizierten prägnant unterschiedlichen Matrixeffekteinfluß bei einer Vergleichsprobe [19]. Das Ausstoßkriterium für eine solche Gruppe der Wertepaare kann man folgend definieren

$$s_{\Delta Y_j} < |(\Delta Y_{c,j} - \overline{\Delta Y}_j)|. \qquad (20)$$

Das heißt, daß eine solche Gruppe der Wertepaare, wo die Differenz zwischen dem arithmetischen Mittel und dem berechneten Wert größer als die zuständige Standardabweichung ist, von der ursprünglichen Ausgangsmatrix der Wertepaare auch ausgestoßen werden soll.

Falls aber unter der Voraussetzung eines richtigen Auswertungsverfahrens alle Bemühungen, eine Gerade mit entsprechendem positiven Linearitätstest zu erhalten, scheitern, muß man eine andere analytische Linie, oder aber auch Bezugslinie aussuchen. Selbstverständlich muß die ganze Linearisierungsprozedur von neuem wiederholt werden, um eine annehmbare Kalibrationsgerade zu erhalten. In solchen Fällen ist es aber notwendig neben den statistischen Prozeduren auch die anderen Parameter der Methode zu untersuchen, da ein nichtlinearer Verlauf der Kalibrationsgeraden auch durch weitere experimentelle Faktoren hervorgerufen sein kann.

Die experimentellen Modelluntersuchungen haben die erwähnten Überlegungen bestätigt. Die Kalibrationsgeraden (Tab. 3 und 4), die aus nichtkorrigierten Y-Werten und ohne Begrenzungsverfahren erhalten wurden, sind fast ausschließlich durch einen signifikant nichtlinearen Verlauf gekennzeichnet. In einigen Fällen weicht auch der

B_x-Parameter signifikant von Eins ab. Die Untergrundkorrektur allein, ohne eine Begrenzung der Anzahl der $\langle \Delta Y_{i,j} : \log C_{x,j} \rangle$-Wertepaare (Tabelle 3*a* und 4*a*) verbessert nur die B_x-Werte, die Linearität aber nur in seltensten Fällen. Eine Einführung der Begrenzung der Anzahl der $\langle \Delta Y_{i,j} : \log C_{x,j} \rangle$-Wertepaare hebt dagegen die B_x-Werte (Tabelle 3*b* und 4*b*) und führt in Verbindung mit der Untergrundkorrektur der Y-Werte der analytischen Linie zu signifikant linearverlaufenden Funktionen, wo gleichzeitig auch der $s_{\Delta Y}$-Parameter eine Verbesserung (Senkung) aufweist.

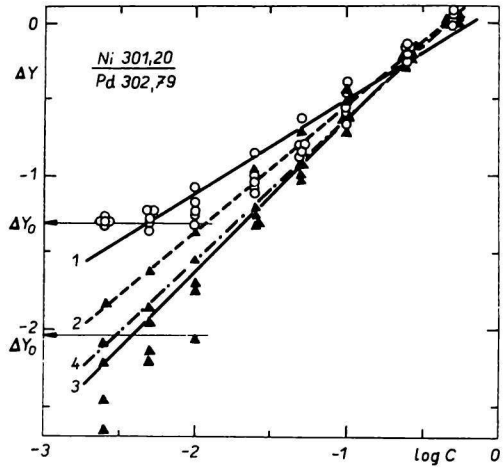

Abb. 3. Verlauf der Kalibrationsgeraden des Ni 301/Pd 302 Linienpaares bei unterschiedlichen Auswertungsbedingungen.
1. ursprüngliche Gerade, $\Delta Y = Y_{x,l+U} - Y_{r,l+U}$; *2.* ursprüngliche Gerade ohne Untergrundkorrektur, aber nach der Begrenzung der Glieder der $\langle \Delta Y_{i,j} : \log C_{x,j} \rangle$-Wertepaare; *3.* Gerade mit der Untergrundkorrektur der analytischen Linie, $\Delta Y = Y_x - Y_{r,l+U}$; *4.* die selbe Gerade nach der Begrenzung der Glieder der Wertepaare.

Auf Abb. 3 ist am Beispiel des Ni 301/Pd 302 analytischen Linienpaares die Auswirkung der Untergrundkorrektur und der Begrenzung der $\langle \Delta Y_{i,j} : \log C_{x,j} \rangle$-Wertepaare veranschaulicht. Es ist ganz evident, daß sich durch die Untergrundkorrektur nur der B_x-Wert erhöht hat, und daß nach der Begrenzung der Anzahl der Glieder der Ausgangsmatrix auch die Linearität erreicht wurde.

Es ist noch zu erwähnen, daß in der letzten Zeit die neue IUPAC-Nomenklatur [22] veröffentlicht wurde, und für die Gleichung (*1*) wird eine abgeänderte Form empfohlen

$$\log c_r = \eta \log \frac{I_X}{I_R} + \log c_0 . \qquad (21)$$

Diese Gleichung ist aber mit der Gleichung (*1*) identisch, da

$$c_r = c_x , \quad \eta = 1/B_x , \quad \log \frac{I_X}{I_R} = \Delta Y \quad \text{und} \quad \log c_0 = -\frac{A_{x,r}}{B_x}$$

ist, wodurch die Gültigkeit der in diesem Artikel abgeleiteten Prozeduren gesichert ist.

Symbole und Subskripten

f Freiheitsgrad
t_c kalkulierter Testwert
t_{tab} aus statistischen Tabellen entnommener Tabellenwert; $t_{tab} = f\{f, \alpha\}$
Anzahl der wiederholten Y-Wertebestimmungen für eine bestimmte Konzentration C_x; i verändert sich von 1 bis k

j Anzahl der Vergleichsproben für die Festlegung der Kalibrationsgeraden; j verändert sich von 1 bis m

p Anzahl der Untergrundmessungen der Umgebung der analytischen Linie; p verändert sich von 1 bis n

kalkulierter theoretischer Wert

Die weiteren Symbole sind mit den in den Artikeln [4, 5, 12, 17] angewendeten identisch.

Literatur

1. Lomakin, B. A., *Z. Anorg. Chem.* ***187***, 75 (1930).
2. Scheibe, G. und Schnettler, O., *Naturwissenschaften* ***19***, 134 (1931).
3. Malpica, J. T. M., *Gen. Elec. Rev.* ***43***, 288 (1940).
4. Filo, O., Lavrin, A. und Matherny, M., *Acta Geol.-Geograph. Univ. Comenianae, Geologica*, Nr. ***15***, 219 (1968).
5. Flórián, K., Juríčková, V. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* ***25***, 421 (1971).
6. Lavrin, A. und Matherny, M., *Rechenprogramm AF-LM-69*, unveröffentlichte Ergebnisse.
7. Flórián, K., Lavrin, A. und Matherny, M., *Proceedings XVI. Coll. Spectrosc. Internat.*, Vol. *II*, S. 37. Heidelberg 1971.
8. Prokofjew, V. K., *Spektrální analysa kovů a slitin.* (Spektralanalyse von Metallen und Legierungen.) Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1954.
9. Youden, W. J., *Anal. Chem.* ***19***, 946 (1947).
10. Burington, R. S. und May, D. C., *Handbook of Probability and Statistics with Tables*, 2nd Edition. McGraw-Hill, New York 1970.
11. Kaiser, H., *Z. Anal. Chem.* ***209***, 1 (1965).
12. Matherny, M., *Proceedings XVI. Coll. Spectrosc. Internat.*, Vol. *II*, S. 19. Heidelberg 1971.
13. Hald, A., *Statistical Theory with Engineering Application.* J. Wiley, New York 1952.
14. Saidel, A. N., Prokofjew, W. K., Slawnyj, W. N. und Šrejder, J., *Tablicy spektralnych linij. (Tabellen der Spektrallinien.)* Nauka, Moskau 1969.
15. Matherny, M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* ***48***, 203 (1966).
16. Matherny, M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* ***66***, 165 (1970).
17. Matherny, M., *Chem. Zvesti* ***24***, 121 (1970).
18. Zimmer, K. und Ikrényi, K., *Spectrochim. Acta* ***25B***, 425 (1970).
19. Flórián, K. und Matherny, M., *Appl. Spectrosc.*, unveröffentlichte Ergebnisse.
20. Kerekes-Cséti, S. und Ág, Á., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* ***41***, 281 (1964).
21. Kubová, J. und Plško, E., *Chem. Zvesti*, im Druck.
22. IUPAC, *Nomenclature, Symbols, Units, and Their Usage in Spectrochemical Analysis, I. General Atomic Emission Spectroscopy.* Butterworths, London 1972.

Übersetzt von M. Matherny