

AUSWERTUNGSMETHODE BEIM GEBRAUCH VON ANALYSENLINIEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN ANREGUNGSPOTENTIALEN*

Von

T. KÁNTOR und E. KOCSIS

(Lehrstuhl für Allgemeine Chemie, Technische Universität, Budapest)

(Eingegangen am 14. Januar, 1966)

Vorgelegt von Prof. Dr. L. ERDEY

Nach unserem neuen Verfahren wird die Zusammensetzung von Metallschichten, die durch Vakuumaufdampfen hergestellt werden, durch Spektralanalyse unmittelbar festgestellt [1], indem man in den Vakuumraum — gleichzeitig und gemeinsam mit den zum Aufdampfen vorgesehenen keramischen Gegenständen — auch genügend viele, speziell geformte spektralreine Graphitelektroden einbringt. Nach Beendigung des Aufdampfprozesses wird dann die Metallschicht an der Graphitoberfläche unmittelbar analysiert, wobei angenommen wird, daß die gefundene Zusammensetzung identisch ist mit jener der verschiedenen Metallschichten, die gleichzeitig auf die Elektroden aufgedampft wurden.

Die Analyse kann man aber nur ausführen, indem man die Hauptkomponenten gegenseitig aufeinander bezieht [2]. Es ist nämlich nicht möglich, gleichzeitig mit den analysierten Komponenten auch ein Bezugselement in gleichem physikalischem Zustand auf die Elektrodenoberfläche aufzutragen.

Natürlich kann man die Lösung vom Vergleichselement auf jede einzelne Elektrode gesondert aufbringen, doch begeht man hierbei einen gewissen Fehler.

Die Genauigkeit dieser Art des Messens ist nach [3] durch eine Streuung von 2,1 rel% gekennzeichnet. Dieser Meßfehler spielt aber bei der Bestimmung der Hauptkomponenten keine Rolle, weil die Analysenlinien aufeinander bezogen werden. Da aber die Bestimmung der Verunreinigungsbestandteile eine größere Genauigkeitstoleranz zuläßt, so konnten diese anhand des gesondert aufgetragenen Vergleichselements bestimmt werden.

Trotz der Eigenheit dieser Auswertungsmethode, die Komponenten aufeinander zu beziehen, ergab sich für das Vergleichselement eine Sonderrolle bei der Bestimmung der Hauptkomponenten von Nickel-Chrom-Legierungen. Diese Sonderrolle rührte von der Schwierigkeit her, daß wir unter unseren gegebenen Umständen im mittleren UV-Spektralbereich für Nickel nur eine Atom-, für Chrom hingegen nur eine Ionenmeßlinie finden konnten.

* Vorgetragen auf der IV. Polnischen Spektrographischen Konferenz (Zakopane, 1965).

Beim Kobaltbezugselement hingegen, welches wir ursprünglich nur zur Bestimmung von Kleinkomponenten benutzten, war es möglich, in dem erwähnten Wellenlängenbereich gleichfalls Atom- und Ionenlinien zu finden. So kam der Gedanke, die Schwankungen des Intensitätsverhältnisses des Ni I/Cr II-Linienpaares durch das Co I/Co II-Linienpaar zu kompensieren.

Die Daten der Meßlinien sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1
Versuchsbedingungen

Spektrograph	Zeiss Q 24; Spalte 25 μ ; Zwischenabbildung; Zwischenblende 5 mm
Anregung	System: KFKI — Bardócz Typ: BIG 100 220 V Wechselstrom, anodisch polarisiert, I = 10 A; Elektrodenabstand: 3 mm
Photographie	Agfa blau extrahart Spektralplatten: Expositionsdauer 3 min. Kodak D 19, 18 °C, 5 min. Stopfixierbad
Analysenlinien	Ni I 3012,00 4,54 eV [4] Cr II 2835,63 etwa 13 eV (nicht bekannt) Co I 3044,00 4,07 eV Co II 2587,22 13,99 eV
Auswertung	Zeiss-Schnellphotometer II; Emulsionseichung: Schwärzungskorrektion [5]

Auf der Ordinate trugen wir bei der ersten Auswertungskurve (*A*) die Werte von $\Delta Y_{\text{Ni, Cr II}}$, bei der zweiten (*B*) hingegen die Werte von $(\Delta Y_{\text{Ni, Cr II}} - \Delta Y_{\text{Co I, Co II}})$, auf der Abszisse dagegen in beiden Fällen die Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse $-\lg(c_i/c_r)$ auf. Die Steilheit der Auswertungskurven ergab sich in beiden Fällen [(*A*) und (*B*)] zu $\gamma = 1$.

Zur Demonstration der Genauigkeit des Verfahrens haben wir den Wert der Streuung für die beiden Fälle *A* und *B* auf Grund von 15 Parallelmessungen ausgerechnet. Die Berechnung der Streuung erfolgte anhand der Gleichung [6]

$$\sigma[\Delta Y] = \pm \sqrt{\frac{\sum \delta^2}{n - 1}},$$

während nach den Fehlerberechnungsregeln beim mittelbaren Messen für die in Konzentration ausgedrückte Streuung die Gleichung

$$\sigma_{\text{rel}} [c\%] = \pm \frac{\sigma(\Delta Y) \cdot 230}{m}$$

benützt wurde, in der $[\sigma\Delta Y]$ die in ΔY ausgedrückte Streuung, δ die Abweichung der einzelnen ΔY -Werte vom Mittelwert ($\overline{\Delta Y}$), n die Zahl der Messungen, $\sigma_{\text{rel}}[c\%]$ die im Maß der Konzentration ausgedrückte relative Streuung, m die Steilheit der Auswertungskurve bedeuten.

Durch diese Rechenmethode haben wir vermieden, die einzelnen Meßdaten auf Konzentration umrechnen zu müssen. Der Wert der Streuung wurde durch unsere Korrektionsmethode von $\pm 5,5\%$ auf $\pm 3,6\%$ herabgesetzt:

im Falle der A-Methode	im Falle der B-Methode
$s_{\text{rel}} = \pm 5,5\%$	$s_{\text{rel}} = \pm 3,6\%$

Die von uns geschilderte Korrektionsmethode kann sinngemäß auch unter anderen Umständen mit Erfolg angewendet werden.

Zusammenfassung

In der Lösungsspektalanalyse besteht, wenn man gezwungen ist Analysenlinien mit verschiedenen Anregungspotentialen zu benützen, die Möglichkeit, während der Auswertung eine Fehlerkorrektion vorzunehmen. Das Prinzip der Methode ist folgendes: wenn das Vergleichselement zu der sich an der Oberfläche der Elektrode befindlichen und zu bestimmenden Elemente nur gesondert zugegeben werden kann, oder muß, dann werden die ΔY -Werte der Hauptkomponenten, die aus den Schwärzungen einer Atom- und einer Ionenlinie gebildet wurden, im Laufe der Auswertung nochmals, und zwar auf die aus den Atom- und Ionenlinien des Vergleichselementes gebildeten ΔY -Werte bezogen, $[\Delta(\Delta Y)]$. Bei einer Legierung von 80% Ni und 20% Cr war es möglich, die Streuung von $\pm 5,5\%$ (ohne Korrektion) auf $\pm 3,6\%$ (mit Korrektion) herabzusetzen. Die Korrektionsmethode kann verallgemeinert werden.

Literatur

1. ERDEY, L.—KÁNTOR, T.—KOC SIS, E.—T. VÁNDORFFY, M.: Magyar Kémiai Folyóirat **70**, 557—559 (1964)
2. DENNEN, W. H.—FOWLER, W. C.: Bull. Geol. Soc. Amer. **66**, 665—666 (1955). Ref.: C. A. **49**, 12 176 (1955)
3. KÁNTOR, T.: Talanta **10**, 507—512 (1963)
4. ZAJDEL, A. N.—PROKOFJEW, V. K.—RAJSKI, S. M.: Tabellen für Spektrollinien. Moskau 1952
5. KÁNTOR, T.: Magy. Kém. Folyóirat **70**, 541 (1964)
6. SVEHLA, Gy.: Fehlerrechnung in der Emissionsspektalanalyse. Vortrag auf der VIII. Wandertagung der Ung. Spektroskopiker. Eger, (1965.)

Dr. Tibor KÁNTOR }
 Dr. Elemér KOC SIS } Budapest XI. Gellért tér 4. Ungarn