

Korekcia vplyvu zloženia binárnej matrix pri spektrochemickej analýze

E. PLŠKO

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Uvádza sa výpočtová metóda, ktorá umožňuje korigovať vplyv zloženia binárnej matrix na výsledky spektrochemickej analýzy. Za špeciálnych podmienok možno použiť aj grafické riešenie.

Opísaná metóda sa preverila na spektroskopickom stanovení kobaltu v matrix o meniacom sa pomere uhličitanu vápenatého a horečnatého za použitia presypových elektród.

V prípade spektrochemického stanovenia stopových látok sme často obmedzení tým, že zriedením vzorky spektrografickou prísadou klesne obsah stanovovaného prvku pod medzu stanoviteľnosti, čo zabraňuje použitiu bežného spôsobu stabilizácie. V takýchto prípadoch je nevyhnutné postupovať bez použitia spektrálnej prísady, čo však vyžaduje prácu so sústavou prirodzených štandardov, v ktorých je odstupňovaný obsah sledovanej mikrozložky, bezpečne stanovený niektorou inou vhodnou analytickou metódou. Hlavné zložky pritom musia byť obdobné ako pri stanovovaných vzorkách. Získanie takýchto prirodzených štandardov býva obyčajne spojené so značnými ťažkosťami, v dôsledku čoho sa hľadajú rozličné možnosti použitia syntetických štandardov, častokrát so značne zložitými hlavnými zložkami (tzv. matrix).

V prípade, že sa kvantitatívne zloženie matrix od vzorky ku vzorke mení a nie je známe, možno na zistenie správnej hodnoty koncentrácie použiť vhodnú metódu, ktorá berie do úvahy pôsobenie hlavných zložiek.

Z takýchto korekčných postupov spomenieme najmä spôsob, ktorý vypracoval L. I. Topalov [1].

Napriek mnohým nedostatkom sa opísaný spôsob s úspechom použil pri spektrálnej analýze silikomangánu a mangánovej rudy.

Pre binárnu matrix sme vypracovali postup, ktorého použitie je veľmi jednoduché. Ak sa predbežným ohodnotením spektra vzorky zistí, že jej matrix je zložená predovšetkým z dvoch prvkov, potom je v mnohých prípadoch možné v syntetickom štandarde nahradiť jej pôsobenie zmesou vhodných zlúčenín zistených prvkov. Napríklad pri analýze dolomitických vápenčov možno použiť syntetickú matrix zo zmesi CaCO_3 s MgCO_3 , pre cementy CaO a SiO_2 , pre kaolíny Al_2O_3 s SiO_2 a pod. Nižšie obsahy ostatných makrokomponentov pritom nemajú podstatnú úlohu. Otázkou ostáva v tomto prípade najmä voľba príslušného pomeru hlavných zložiek, ktorá ovplyvňuje

výsledok analýzy. Kalibračné krivky pre stanovenie sledovaných prvkov bývajú totiž vo všeobecnosti pre každú čistú hlavnú zložku rôzne.

Teoretická časť

Sledujme v ďalšom chovanie všeobecného prípadu, v ktorom matrix možno nahraďiť zmesou dvoch látok X a Z. Kalibračné grafy pre stanovenie koncentrácie sledovaného prvku v jednotlivých čistých zložkách (obr. 1) možno vo všeobecnosti opísať rovnicami (namiesto ΔY sa pre jednoduchosť udáva len Y):

$$Y_X = b_X \log c + A_X, \quad (1)$$

$$Y_Z = b_Z \log c + A_Z, \quad (2)$$

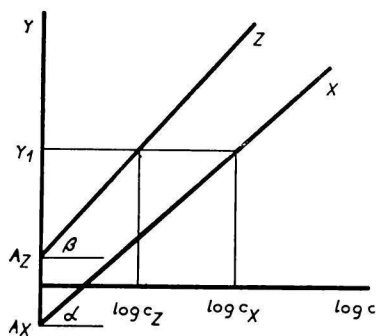
kde b_Z, b_X = tangenty uhlov α a β ,
 A_X, A_Z = príslušné úseky na osi Y

Experimentálne stanovenej hodnote Y_1 v tomto prípade môže v závislosti od zloženia matrix zodpovedať koncentrácia v intervale $\log c_Z - \log c_X$. Aby bolo možné spresniť hodnotu koncentrácie, je potrebné poznať zloženie matrix a jemu prislúchajúcu kalibračnú krivku.

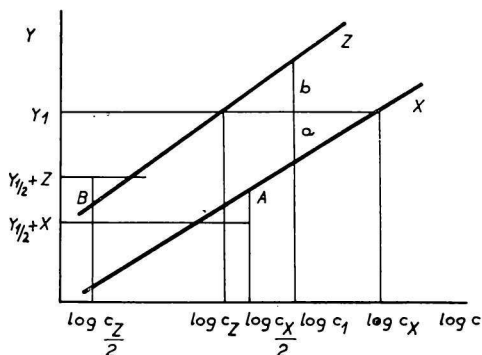
Ak zmiešame látky X so Z v rozličných dieloch x a z , pričom

$$x + z = 1, \quad (3)$$

bude sa pre konštantnú koncentráciu sledovaného prvku meniť Y v závislosti od x buď lineárne (čo býva dosť častý prípad), alebo úmerne s určitou mocninou x^p , ktorej hodnotu možno pre zmenu smernice $\Delta b = k x^m$, ako aj konštanty $\Delta A = K x^n$ experimentálne stanoviť pomocou sústavy synte-



Obr. 1. Kalibračné grafy pre čisté zložky X a Z.



Obr. 2. Grafické zistenie zloženia matrix.

tických štandardov s meniacim sa x . Pre hodnotu logaritmu intenzity je potom pre ľubovoľné zloženie matrix možné lineárnou kombináciou rovníc (1) a (2) za použitia $z = 1 - x$ (3) získať vzťah

$$Y_1 = Y_{(xX + zZ)} = [x^m \cdot b_X + (1 - x^m) \cdot b_Z] \cdot \log c + x^n \cdot A_X + (1 - x^n) \cdot A_Z. \quad (4)$$

Zriedme vzorku o neznámej hodnote x v pomere 1 : 1 s čistou látkou X. Koncentrácia stanovovaného prvku pritom klesne na $c/2$ a matrix bude mať zloženie $\left(\frac{x}{2} + \frac{1}{2}\right) = \frac{x+1}{2}$ látky X a v súhlase s rovnicou (3) $\left(1 - \frac{x+1}{2}\right) = \frac{1-x}{2}$ látky Z. Hodnotu logaritmu intenzity možno v tomto prípade vyjadriť obdobne ako (4) rovnicou

$$Y_{1/2+X} = Y\left(\frac{x+1}{2} X + \frac{1-x}{2} Z\right) = \left[\left(\frac{x+1}{2}\right)^m b_X + \left(1 - \left(\frac{x+1}{2}\right)^m\right) \cdot b_Z\right] \cdot \log c/2 + \left(\frac{x+1}{2}\right)^n \cdot A_X + \left(1 - \left(\frac{x+1}{2}\right)^n\right) A_Z. \quad (5)$$

Rovnice (4) a (5) sú dve nezávislé rovnice, z ktorých možno za pomoci experimentálne zistených hodnôt Y_1 , $Y_{1/2+X}$, b_X , b_Z , A_X , A_Z , m , n vypočítať neznáme c a x , čím sa rieši zadaná úloha zistenia neznámej koncentrácie pri neznámej hodnote x .

Exaktné riešenie rovníc (4) a (5) je značne zdĺhavé, preto sme hľadali možnosti grafického riešenia, ktoré možno jednoducho vykonať v prípade $m = n = 1$.

Na tento účel zistíme kalibračné krivky pre čisté hlavné zložky X a Z (obr. 2). Zistený logaritmus intenzity sledovanej vzorky (Y_1) pretína tieto krivky pri hodnotách $\log c_X$ a $\log c_Z$. Po zmiešaní vzorky v pomere 1 : 1 najprv s čistou hlavnou zložkou X a potom Z dostaneme zodpovedajúce hodnoty $Y_{1/2+X}$ a $Y_{1/2+Z}$, ktoré vynesieme do kalibračného grafu. Na základe zistených c_X a c_Z vztýčime poradnice v bodoch $\log(c_X/2)$ a $\log(c_Z/2)$. Vzdialenosť medzi priesečníkom poradnice $\log(c_X/2)$ s $Y_{1/2+X}$ a príslušným Y_X označme A , kým vzdialenosť medzi priesečníkom poradnice $\log(c_Z/2)$ s $Y_{1/2+Z}$ a príslušným Y_Z označme B . Pomer týchto dvoch vzdialeností zodpovedá:

$$\frac{A}{B} = \frac{z}{x} \quad (6)$$

Na základe zistených hodnôt x a z je potom možné nájsť hľadanú koncentráciu neznámej vzorky, pri ktorej pomer úsečiek $Y_1 - Y_{X \log c_1} = a$ a $Y_{Z \log c_1} - Y_1 = b$ sa rovná

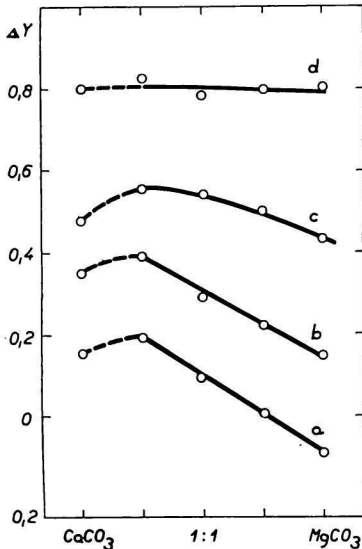
$$\frac{a}{b} = \frac{A}{B} \quad (7)$$

Opísaný grafický postup je veľmi jednoduchý a možno ho bez väčších chýb použiť i v prípadoch, keď sa hodnoty m a n nerovnajú jednej, ale sú jej blízke. Chyby stanovenia sú tým väčšie, čím menšie sú hodnoty A a B . Tento postup nie je možné použiť v špeciálnom prípade, ak $A = B = 0$, keď je potrebné postupovať inak. Použitelnosť uvedenej metódy ohodnotenia vplyvu hlavných zložiek na výsledky spektrálnej analýzy sme overili experimentálne.

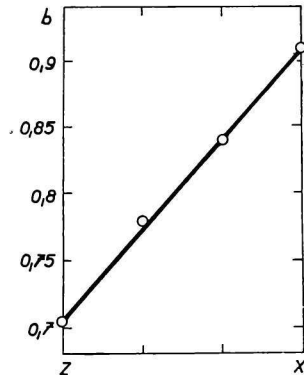
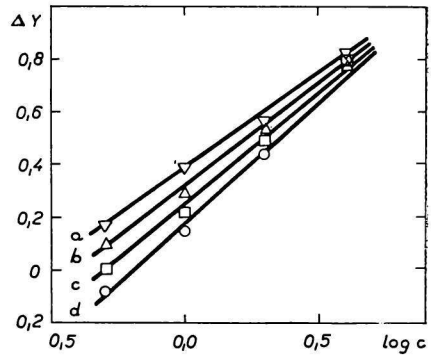
Experimentálna časť

Pripravili sa syntetické štandardy s odstupňovaným obsahom CoO v čistom CaCO_3 a MgCO_3 , pričom ako vnútorný štandard sa pridal kyslíčnik železitý. Z takto pripravených vzoriek sa urobili zmesi, v ktorých základné zložky boli v pomeroch $\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3 = 3 : 1, 1 : 1$ a $1 : 3$. Spektrá všetkých vzoriek sa snímali na veľkom autokolimačnom spektrografe KS 55 s kremennou optikou za použitia presypových elektród [2]. Pracovalo sa s prerušovaným oblúkom striedavého prúdu z elektronicky riadeného generátora BIG 300. Závislosť ΔY zostrojeného za použitia spektrálnych čiar Co II 2564,04 (6,16 eV) a Fe II 2562,53 (5,82 eV) od zloženia matrix je na obr. 3. Z takto získanej závislosti

Obr. 4. Závislosť ΔY od koncentrácie pre matrix: a) $3\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3$; b) $\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3$; c) $\text{CaCO}_3 : 3\text{MgCO}_3$; d) MgCO_3 .



Obr. 3. Závislosť ΔY od zloženia matrix pre: a) 0,5 % CoO; b) 1,0 % CoO; c) 2,0 % CoO; d) 4,0 % CoO.



Obr. 5. Závislosť smernice kalibračných grafov od zloženia matrix.

vidieť, že jej priebeh je v celej sledovanej koncentračnej oblasti lineárny v rozmedzí matrix od $3\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ až po čistý MgCO_3 .

Na základe toho sa za látku Z v ďalšom berie matrix o zložení $3\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3$, a za látku X čistý MgCO_3 .

Kalibračné krivky, udávajúce v jednotlivých matrix závislosť ΔY od logaritmu koncentrácie, sú uvedené na obr. 4.

Závislosť smernice (*b*) kalibračných grafov od zloženia matrix je lineárna (obr. 5), podobne ako aj závislosť úseku, ktorý kalibračné grafy vytínajú na osi $\Delta Y(A)$, ako to vyplýva z krivky *b* na obr. 3. Za daných podmienok platí:

$$m = 1; \quad n = 1.$$

Z experimentálne zistených údajov možno potom zistiť:

$$b_X = 0,910; \quad b_Z = 0,705;$$

$$A_X = 0,165; \quad A_Z = 0,395.$$

Sledujme teraz možnosť použitia odvodených vzťahov pre zistenie neznámej koncentrácie v danej sústave. Modelová vzorka, obsahujúca 2 % CoO v matrix o zložení $2Z + X$ ($x = 0,33$), má experimentálne zistenú hodnotu $Y_1 = 0,545$. Po zmiešaní vzorky s MgCO_3 v pomere 1 : 1 sa zistila hodnota $Y_{1/2} = 0,240$.

Dosadením experimentálne zistených hodnôt do rovnice (4) a (5) dostaneme:

$$0,550 = [0,910 \cdot x + 0,705 (1 - x)] \cdot \log c + 0,165 \cdot x + 0,395 \cdot (1 - x), \quad (8)$$

$$0,240 = \left[0,910 \left(\frac{x+1}{2} \right) + 0,705 \cdot \left(1 - \frac{x+1}{2} \right) \right] \log \frac{c}{2} + \\ + 0,165 \left(\frac{x+1}{2} \right) + 0,395 \left(1 - \frac{x+1}{2} \right) \quad (9)$$

Riešením rovnice (8) a (9) sa získajú výsledné hodnoty:

$$c_{1,2} \begin{cases} 2,053 \% \text{ CoO} \\ 7,320 \% \text{ CoO} \end{cases}$$

Pretože zistenej hodnote $\Delta Y = 0,545$ môže v závislosti od zloženia matrix zodpovedať koncentrácia v oblasti 1,62–2,57 % CoO, fyzikálny zmysel má len prvé riešenie, ktorého hodnota je vo veľmi dobrej zhode so správnu koncentráciou (2 % CoO).

Keďže v danom prípade sa *m* i *n* rovnajú 1, je možné použiť grafický spôsob vyhodnotenia, ktorý je oveľa rýchlejší, avšak menej presný.

Záverom je potrebné povedať, že opísaným spôsobom možno v prípadoch, keď sa matrix neznámeho pomeru zložiek dá s dostatočnou presnosťou nahradiť zmesou dvoch zlúčenín, zobrať početne do úvahy pôsobenie premenného zloženia hlavných zložiek, čo umožňuje výpočet správnej hodnoty koncentrácie stanovovaného prvku prímiesi.

КОРРЕКЦИЯ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА БИНАРНОЙ МАТРИКС
ПРИ СПЕКТРОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Э. Плшко

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Описывается метод расчета, позволяющий корректировать влияние состава бинарной матрикс на результаты спектрохимического анализа.

Описанный метод был проверен при спектрохимическом определении кобальта в матрикс с изменяющимся соотношением между карбонатом кальция и магния с применением пересыпающих электродов.

*Preložila T. Dillingerová*KORREKTUR DES EINFLUSSES DER ZUSAMMENSETZUNG
EINER BINÄREN MATRIX BEI DER SPEKTROCHEMISCHEN ANALYSE

E. Plško

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es wird ein Berechnungsverfahren beschrieben, das es ermöglicht, den Einfluß der Zusammensetzung einer binären Matrix auf die Ergebnisse der spektrochemischen Analyse zu korrigieren. Unter speziellen Bedingungen ist es möglich, auch eine graphische Lösung zu benutzen.

Die beschriebene Methode wurde an einer spektroskopischen Bestimmung von Kobalt in der Matrix mit einem sich ändernden Verhältnis von Calcium- und Magnesiumcarbonat unter Verwendung einer Schüttelektrode nachgeprüft.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Topalov L. I., *Materialy tretjeho Ural'skogo soveščanija po spektroskopii*, 31. Sverdlovsk 1962.
2. Czakow J., *Revue Univ. des Mines* **15**, 9^e, 341 (1959).

Do redakcie došlo 23. 1. 1965

*Adresa autora:**Inž. Eduard Plško, CSc., Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*