

Möglichkeiten der Optimierung von Auswertungen in der Spektrographie

*K. FLÓRIÁN, ^bGy. HELTAI und ^cK. ZIMMER

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

*^bLehrstuhl für Landwirtschaftschemie der Agraruniversität,
H-2103 Gödöllő*

*^cLehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös-Universität,
H-1443 Budapest*

Eingegangen am 9. März 1981

Zur Publikation angenommen am 28. August 1981

Es wurden die Grundprobleme der photometrischen Auswertung von photographisch gewonnenen Emissionsspektren diskutiert. Durch Vergleich der konventionellen Mikrophotometer mit der gegenwärtigen Technik von Densitometrie sind die Möglichkeiten einer vollständigeren Ausnützung der auf der photographischen Emulsion festgehaltenen Informationen angezeigt.

The basic problems of photometric evaluation of the photographically recorded emission spectra are discussed. Comparison of the conventional and the modern densitometric techniques shows the possibilities of gaining more information from the emission spectroscopic plate.

Работа посвящена основным проблемам обсуждения фотографически зарегистрированных спектров в эмиссионной спектрографии. Критическое рассмотрение применяемого денситометрического метода и сравнение его с усовершенствованными или современными приборами указывает на возможности оптимализации спектрографического метода прежде всего с точки зрения более полного использования информации, заключенной в фотографической эмульсии.

Die Entwicklung von Methoden der analytischen Chemie geht im letzten Jahrzehnt mit der Entwicklung neuer Verfahren einher, welche auch den gegenwärtigen Anforderungen auf dem Gebiet der optischen Emissionsspektrometrie gerecht werden. Die Entwicklung neuer Anregungsquellen (z. B. ICP), neuer Detektorentypen und die breite Anwendung von Rechenanlagen führte zum Ausbau von automatischen spektrometrischen Methoden und zur Einführung

neuer leistungsfähiger automatischer Analysatoren. Trotz dieser Tendenzen haben jedoch die spektrographischen Methoden nichts an ihrer Bedeutung eingebüßt (photographische Registrierung), denn auf manchen speziellen Gebieten (z. B. geologische Proben, Analysen auf dem Gebiet des Umweltschutzes, Analysen von biologischen Materialien) können auch die modernsten Spektrometer der photographischen Emulsion hinsichtlich ihrer großen räumlichen Informationskapazität und Intensität sowie der Fähigkeit den Strahlenfluß zu integrieren, ihren Platz nicht streitig machen. Durch den gegenwärtigen Einsatz der Rechentechnik und die Entwicklung moderner halb- oder ganzautomatisierter Densitometer wurden neue Möglichkeiten einer vollständigeren Ausnutzung der auf der photographischen Emulsion festgehaltenen Informationen geschaffen. Diese Entwicklung machte eine Umwertung der Anforderungen notwendig, denen die Geräte für die Auswertung der photographisch registrierten Spektren entsprechen müssen. Es ist das Ziel dieser Studie, auf einige neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der photographischen Spektrometrie hinzuweisen, die mit dem Einsatz moderner Densitometer in der gängigen spektrochemischen Praxis zusammenhängen.

Die Entwicklung neuer Densitometertypen

Bei der photometrischen Auswertung von Spektrogrammen besteht die Hauptaufgabe in der Verarbeitung einer Vielzahl von auf der photographischen Emulsion festgehaltenen Informationen und in der Auswahl der nutzbaren Informationen. Bei den konventionellen Mikrophotometern (ein typischer Vertreter dieser Gerätegruppe ist der in Europa allgemein verbreitete Schnellphotometer G II, Zeiss, Jena) obliegt die Wahl der Information — das Heraussuchen der entsprechenden Spektrallinie — der Bedienung des Geräts; eine ausreichende Praxis des Personals vorausgesetzt, ist diese Aufgabe nicht besonders schwer. Das eigentliche Messen ist jedoch langwierig und anstrengend, und die Menge der verarbeitbaren Informationen ist bedeutend beschränkt. Auf der anderen Seite ermöglichen jedoch die herkömmlichen Anlagen ein verlässliches Messen von Schwärzungswerten in einer maximalen Spannweite von 0 bis 2,0 S; dieser verhältnismäßig enge Meßbereich verschlechtert die Effektivität der Informationsnutzung.

Bei den modernen Mikrodensitometern wird die Effektivität der Informationsnutzung durch die Automatisierung der Messung mittels Mikroprozessor- oder Computersteuerung erhöht [1—3]. Aus dieser Gerätegruppe wären z. B. zu nennen: SPECSCAN S 3000 (Optronics), COMPARATOR MICROPHOTOMETER L 900 (Hilger), MICRODENSITOMETER 1010 A (Perkin—Elmer), MICRODENSITOMETER 3 CS, bzw. MICRODENSITOMETER 6 (Joyce—Loebl). Die Grundcharakteristiken dieser Geräte wurden bereits hinsichtlich ihrer Anwendung in der spektrochemischen Praxis eingehend beschrieben und diskutiert [4, 5]. Zu dieser Gerätegruppe gehören auch nicht kommerziell hergestellte, jedoch für spektrochemische Zwecke modernisierte automatische Einrichtungen, welche meist auf der Basis des Standard-Schnellphotometers G II entwickelt wurden. Hierher gehören z. B. die Konstruktionen von Wittmar und Mitarb. [6], bzw. von Kozma

und Mitarb. [7]. Die automatisierten Mikrodensitometer, u. zw. sowohl die kommerziell hergestellten als auch die modernisierten, sind allerdings recht teuer und ihr Einsatz setzt eine umfangreiche rechentechnische Basis und die Lösung komplizierter programmatorischer Fragen voraus. Solche Möglichkeiten vermißt jedoch die Mehrzahl kleinerer spektrochemischer Laboratorien und es wäre auch nicht vertretbar hier solche Bedingungen anzustreben. Aus den angeführten Gründen ist es für die meisten spektrochemischen Laboratorien zweckmäßiger halbautomatische Anlagen mit erweitertem Meßbereich und digitaler Datenausgabe einzuführen. Die notwendigen Informationen werden von der Bedienung der Anlage aus den Photogrammen herausgesucht, die Anlage erfaßt jedoch die Meßdaten in einer direkt vom Computer verarbeitbaren Form (Lochstreifen, Lochkarte, Tonband). Auf diese Weise wird der problematischste und kostspieligste Schritt des automatisierten Verfahrens beseitigt, die eigentliche Auswertung verläuft jedoch schneller und flexibler und ist dabei weniger anstrengend. Einrichtungen dieser Art sind das Ergebnis der Modernisierung des gängigen Schnellphotometers G II in den letzten Jahren, z. B. durch Ersatz des Galvanometers durch einen digitalen Voltmeter der Fa. RFT in Verbindung mit der Datensammelanlage [8, 9], der Schnellphotometer G II in Verbindung mit dem Fernschreiber T-100 [10], bzw. mit einem Taschenrechner [11]. Zu dieser Gruppe kann auch die halbautomatische Variante des bereits genannten modernisierten Schnellphotometers G II gezählt werden, die im Institut für Technische Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften [7] unter der Bezeichnung G II-MFKI entwickelt wurde. Dieses in einem erweiterten Schwärzungsbereich arbeitende Gerät (0 bis 4,0 S) mit digitaler Datenausgabe und einer Speichereinheit für die Festhaltung der maximalen bzw. minimalen Werte, ermöglichte die Klärung einiger neuer Aspekte des Einflusses photometrischer Fehler auf die spektrographische Auswertung [12—16]. Die wichtigsten davon werden im weiteren behandelt und gleichzeitig wird ein Vergleich mit weiteren Typen dieser Gerätegruppe, vor allem mit dem kommerziell hergestellten neuen Modell der Fa. Zeiss, Jena — dem Mikrodensitometer MD-100 durchgeführt. Dieses Gerät arbeitet ebenfalls mit einem erweiterten Meßbereich der Schwärzungswerte (0 bis 3,5 S) [17]. In Verbindung mit den Zusatzgeräten MA und TEC ist die Möglichkeit der automatischen Messung einschließlich der automatischen Auswahl der maximalen und minimalen Werte gegeben (digitale Ausgabe, Erfassung der Meßdaten auf Lochstreifen u. dgl., eventuell auch Anschluß an die Rechenanlage [18]).

Minderung des systematischen Meßfehlers der Schwärzungswerte

Die systematischen Meßfehler der Schwärzungswerte werden bei der Anwendung konventioneller Schnellphotometer im Sinne der Arbeiten [12, 19] durch zwei Faktoren verursacht, u. zw. durch den Linearitätsfehler des elektrischen Meßsystems (Photoelement—Galvanometer), andererseits durch das im optischen System zur Geltung kommende Streulicht. Beide Faktoren haben eine Deformierung der Eichkurve der photographischen Emulsion zur Folge.

Am konkreten Gerät läßt sich die Menge des auf den Detektor fallenden Streulichts nicht eindeutig ermitteln. Informationen, die einen Vergleich verschie-

dener Densitometertypen ermöglichen [14], wurden durch Messen der hypothetischen Schwärzung eines dünnen Metallfadens von theoretisch unendlicher Schwärzung gewonnen. Die entsprechenden Werte, die eingehend in der Arbeit [14] diskutiert wurden, ergänzt um ähnliche Daten für die Geräte MD-100 und G II in Verbindung mit dem digitalen Voltmeter RFT (G II + RFT) sind in Tabelle 1 angeführt. Aus diesen Angaben ist ersichtlich, daß die Menge des Streulichts außer durch den Gerätstyp auch durch den Typ der Vorblende gegeben ist. Die Werte S_{\max} können als Grenzwerte für das gegebene Gerät betrachtet werden, oberhalb welcher (bzw. in der Nähe welcher) eine Messung bereits unreell ist.

Tabelle 1

Hypothetische Schwärzung (S_{\max}) eines 40 μm dicken W-Fadens, gemessen mit verschiedenen Densitometertypen (Vergrößerung 20fach, Spaltbreite des Densitometers 0,30 mm)

Densitometer	Vorblende	S_{\max}
MF-2		1,5—1,8*
G II	grüne Vorblende	2,0—2,2*
G II	Metallvorblende	2,8
G II-MFKI	grüne Vorblende	3,0
G II-MFKI	Metallvorblende	4,0
G II + RFT	Metallvorblende	3,0
MD-100		3,1
MK III CS Joyce—Loebl		4,0

* Werte, die mit mehreren Geräten vom gleichen Typ gewonnen wurden.

Die Angaben für die Beurteilung der Linearität des Detektionssystems einiger Densitometertypen (MF-2, G II, G II-MFKI) wurden [14] durch Veränderung der Breite des gleichmäßig beleuchteten Densitometerspalts gewonnen, wobei der Linearitätsfehler als Differenz ΔS zwischen dem theoretischen und dem reell gemessenen Schwärzungswert ausgedrückt wurde. Die Abhängigkeit der Werte ΔS von den theoretischen Werten S_{theor} nach den Angaben der Arbeit [14], ergänzt durch ähnliche für das Gerät MD-100 gewonnene Daten, ist aus Abb. 1 ersichtlich. Diese Abhängigkeit weist bei Geräten, wo die Endausschläge eingestellt werden ($S=0$, bzw. $S=\infty$), d. h. bei den Densitometern MF-2, G II und MD-100 einen Minimum- bzw. Maximumverlauf auf. Bei dem Gerät G II-MFKI ändern sich die Vorzeichen der Abweichungen und diese überschreiten nach $S_{\text{theor}}=3,0$ praktisch nicht den relativen Linearitätsfehler 0,1%. Bei dem Densitometer MD-100 beginnt nach dem Wert $S_{\text{theor}}\doteq 1,7$ sich der Einfluß der Erweiterung der Skala bemerkbar zu machen (Umschaltung des Meßbereichs); der relative Linearitätsfehler überschreitet jedoch nicht den vom Hersteller angegebenen Wert von 2%.

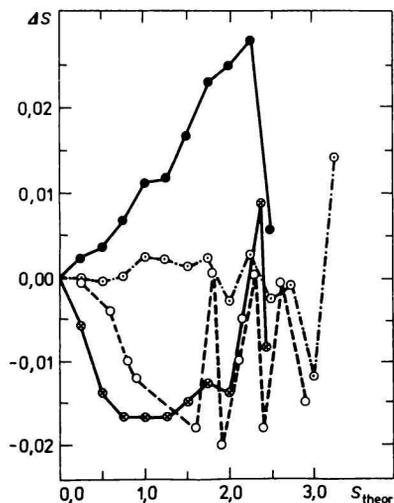


Abb. 1. Verlauf der Abhängigkeiten $\Delta S = f(S_{\text{theor}})$, die den systematischen Fehler — den Linearitätsfehler verschiedener Densitometer-typen definieren (jeder Punkt stellt den Mittelwert von 10 wiederholten Messungen dar).

● MF-2; ⊗ G II; ⊙ G II-MFKI; ○ MD-100.

Agrund der dargelegten Analyse der systematischen Meßfehler der Schwärzungswerte kann festgestellt werden, daß der meßbare Schwärzungsbereich durch die Eigenschaften des Geräts definiert wird u. zw. vor allem durch die Linearität des Detektionssystems und den Einfluß des Streulichts.

Einfluß des Meßfehlers der Schwärzungswerte auf die Präzision des spektrographischen Verfahrens

Bei der Anwendung der Methode der Streudiagramme [20—22], die im letzten Jahrzehnt als spezielles Verfahren ausgearbeitet wurde, traten gewisse Widersprüche auf [23], deren Erklärung man vermittels einer eingehenden Analyse des gesamten Verfahrens zu finden suchte [24]. Während bei der herkömmlichen Art und Weise der Auswahl der günstigsten Spektrallinienpaare die Berechnung der notwendigen Wertungsparameter aufgrund der Werte einer wiederholten (mindestens 30mal) Aufnahme des Spektrums einer identischen Probe erfolgte, wurde bei der Analyse [24] dieser Methode das Verfahren an Proben mit sukzessiv veränderter Konzentration des verfolgten analytischen Elements in der Modellprobe wiederholt (mit 35 Wiederholungen bei jeder Probe). Es wurde festgestellt, daß sich die Wertungsparameter, die die Grundlage des gesamten Auswertungsverfahrens bilden, ausgeprägt mit der Abwandlung der Konzentration verändern, was in bedeutendem Maße die Glaubwürdigkeit des ganzen Verfahrens beeinträchtigt. Die Voraussetzung, daß die beobachteten Veränderungen der Wertungsparameter mit den Ablesefehlern von der nichtlinearen (logarithmischen) Skala des Galvanometers G II zusammenhängen, wurde anhand von wiederholten Auswertungen

unter Anwendung der linearen Skala der Transparenzwerte widerlegt, bei welcher ähnliche Ergebnisse erzielt wurden [24]. Die beobachtete Abhängigkeit wurde auch durch den Matrixeffekt [25] erklärt, diese Voraussetzung wurde jedoch ebenfalls aufgrund einer weiteren Serie von Experimenten [24] (in welchen bei konstanter Konzentration des analytischen Elements die Konzentration des Bezugslements variiert wurde) mit ähnlichen Resultaten wie im vorhergehenden Fall widerlegt.

In sämtlichen Versuchsserien wurde jedoch beobachtet, daß die günstigsten Werte des Parameters $s_{\Delta Y}$, der Standardabweichung der Werte $\Delta Y = Y_X - Y_R$ (Y_X — Logarithmus der Intensität der Spektrallinie des analytischen Elements, Y_R — Logarithmus der Intensität der Spektrallinie des Bezugslements), in den Fällen erreicht werden, in welchen der Wert der Differenz der mittleren Schwärzungswerte der analytischen und der Bezugsspektrallinie ($\Delta S = \bar{S}_X - \bar{S}_R$) nahe Null ist, d. h. wenn die entsprechenden Schwärzungswerte im gleichen Wertebereich lagen. Diese Tatsache weist auf einen Meßfehler der Schwärzungswerte hin, der bei identischen Schwärzungswerten vernachlässigbar ist.

Um Einflüsse auszuschließen, die auf eine sich eventuell verändernde Konzentration zurückzuführen sind, wurde ein Modellexperiment durchgeführt, in welchem die verschiedenen Schwärzungswerte mit Hilfe eines bei der Aufnahme der Spektren eingeschalteten sechsstufigen Filters geschaffen wurden. Die verschiedenen Werte ΔS wurden dann durch Kombinieren der in den einzelnen Stufen des Filters gemessenen Schwärzungswerte gebildet. Die bei der Auswertung mit dem konventionellen Schnellphotometer G II gewonnenen Ergebnisse spiegeln die Abhängigkeit des Parameters $s_{\Delta Y}$ von den Werten ΔS wider (Abb. 2). Eine wiederholte Auswertung ein und derselben Aufzeichnung mit Hilfe des Geräts G II-MFKI, bei welchem der Einfluß des Meßfehlers der Schwärzungswerte eliminiert ist, führte zu der Erkenntnis, daß die Abhängigkeit $s_{\Delta Y} = f(\Delta S)$ weniger deutlich wurde, wobei die Streuung der Werte $s_{\Delta Y}$ bereits nicht mehr den Rahmen der bei der Anwendung der photographischen Emulsion charakteristischen Fluktuation überschreitet. Diesen Umstand dokumentieren auch die fiktiven Grenzen a und b (Abb. 2), die der relativen Genauigkeit von $\pm 10\%$ (Grenze b), bzw. $\pm 5\%$ (Grenze a) entsprechen, unter der Voraussetzung der Richtungstangente der Eichgeraden $B_X = 1$ und der Berechnung der Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung nach der folgenden Gleichung [22]

$$s_{c,r}/\% = \frac{230 s_{\Delta Y}}{B_X} \quad (1)$$

Die beobachtete Differenz in der erreichbaren Präzision des spektrographischen Verfahrens bei der Auswertung mit dem konventionellen Schnellphotometer G II und dem modernisierten Densitometer G II-MFKI stimmt auch mit den Ergebnissen der Arbeit [13] überein, welche u. a. auch dem Vergleich beider genannten

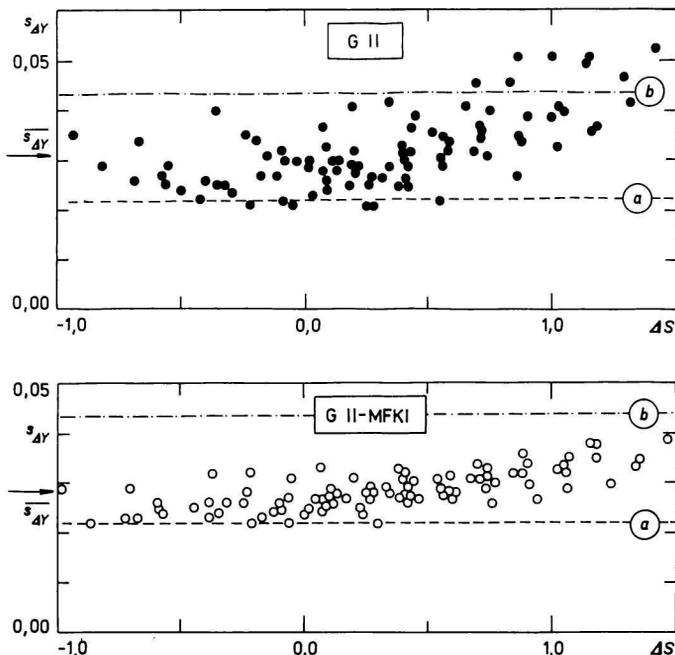


Abb. 2. Veränderung der Werte des Parameters $s_{\Delta Y}$, der die Präzision der spektrographischen Methode in Abhängigkeit von den Werten ΔS definiert. Letztere wurden durch Kombinationen der Schwärzungswerte gebildet, die in verschiedenen Stufen des sechsstufigen Pt-Filters bei der Auswertung mit dem Schnellphotometer G II und dem Densitometer G II-MFKI gemessen wurden.

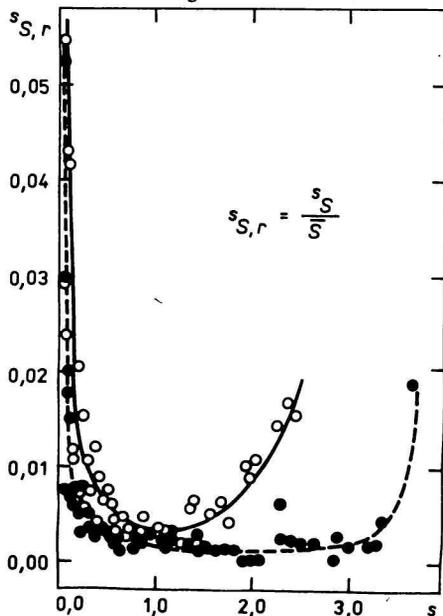


Abb. 3. Vergleich des relativen Meßfehlers der Schwärzungswerte bei dem Schnellphotometer G II und dem Densitometer G II-MFKI.
○ G II; ● G II-MFKI.

Geräte hinsichtlich des relativen Meßfehlers der Schwärzungswerte gewidmet ist. Dieser Vergleich ist auf Abb. 3 veranschaulicht.

Die beschriebene Analyse der Methode der Streudiagramme trug zur Klärung einiger konkreter Meßfehlererscheinungen der Schwärzungswerte bei und macht auf die Vorteile der Anwendung der modernisierten Densitometer in der spektrochemischen Praxis aufmerksam.

Einfluß des Densitometertyps auf den Verlauf der Eichkurven von den photographischen Emulsionen

Die quantitative Spektralanalyse beruht auf der Konzentrationsbestimmung aufgrund des Intensitätswerts (I) der analytischen Spektrallinien. Die Intensität der Spektrallinie wird bei der photographischen Auswertung nicht direkt, sondern vermittelt der Schwärzungsmessung bestimmt; dazu ist es notwendig, die Abhängigkeit zwischen der Schwärzung und der auf die photographische Emulsion treffende Strahlungsintensität zu bestimmen. Die Abhängigkeit der Schwärzung (S) von Logarithmus des numerischen Wertes der Strahlungsintensität ($Y = \log I$) wird als Eichkurve der photographischen Emulsion bezeichnet. Für spektrographische Zwecke können mit Verlässlichkeit nur diejenigen Schwärzungswerte verwendet werden, die auf dem linearen und dem sog. unterexponierten Bereich der Eichkurve liegen. Eine wichtige Charakteristik der Eichkurve der photographischen Emulsion stellen die Punkte S_L und S_{LL} dar, welche den linearen Teil der Kurve gegenüber dem unterexponierten Teil (S_L), bzw. gegenüber dem oberen gekrümmten Teil (S_{LL}) abgrenzen. Weiter ist es die Steilheit des linearen Teils (Gradation der Emulsion γ) und die Länge des linearen Teils $\Delta S_L = S_{LL} - S_L$.

Wie bereits oben gesagt wurde, beeinflussen die Meßfehler der Schwärzungswerte auch die Gestalt der Eichkurve der photographischen Emulsion, u. zw. vor allem der durch das Streulicht verursachte Fehler. Dieser ungünstige Einfluß hat bei konventionellen Mikrophotometern eine Verringerung des gemessenen Schwärzungswerts zur Folge, infolgedessen sich der lineare Teil der Eichkurve bei höheren Schwärzungswerten viel früher krümmt (etwa bei $S = 1,5-2,0$), als es den Eigenschaften der photographischen Emulsion entsprechen würde [12, 13, 19]. Diesem Mangel entsprang die in der Literatur gebräuchliche Angabe, nach welcher die Länge des linearen Teils um den Wert $\Delta S_L = 1,25$ schwankt [26], u. zw. mehr oder weniger ohne Rücksicht auf den Typ und die Art der verwendeten Emulsion. Beim Einsatz moderner Densitometer hat sich gezeigt [14, 19, 27], daß die Linearität der Eichkurven der photographischen Emulsion bis zu wesentlich höheren Schwärzungswerten erhalten bleiben kann. Diese Tatsache dokumentieren auch die Angaben, die in Tabelle 2 für alle drei verglichenen Gerätetypen zusammengefaßt sind. Die Vorteile der modernen Densitometer werden noch

Tabelle 2

Werte, die den linearen Abschnitt der Eichkurven der photographischen Emulsion charakterisieren (Emulsion ORWO, WO-3, Wellenlänge $\lambda \approx 300$ nm)

Densitometer	γ	S_{LL}	ΔS_L
G II + RFT	0,96	2,30	1,80
G II-MFKI	1,10	2,60	2,10
MD-100	1,00	2,40	1,80

Tabelle 3

Werte, die den linearen Abschnitt der Eichkurven der photographischen Emulsion bei Anwendung des Densitometers G II-MFKI und verschiedener photographischer Emulsionen in verschiedenen Wellenlängenbereichen charakterisieren

Emulsion	Wellenlänge λ/nm	γ	S_{LL}	ΔS_L
AGFA-GEVAERT 23 D 50	300	1,80	3,40	2,80
ORWO WU-3	430—438	2,30	3,90	2,95

durch die Angaben in Tabelle 3 verdeutlicht, welche beim Einsatz des Geräts G II-MFKI für extreme Fälle (höhere Gradation der Emulsion) gewonnen wurden. Die in diesen Fällen erreichten Werte S_{LL} sind größer als die Werte S_{\max} (Tabelle 1) für die Geräte G II + RFT und MD-100. Besondere Aufmerksamkeit verdient der letztgenannte Fall (photographische Emulsion ORWO, WO-3 und Arbeit im sichtbaren Bereich des Spektrums), wo infolge der hohen Gradation der photographischen Emulsion bei der Auswertung durch konventionelle Schnellphotometer die Eichkurve der photographischen Emulsion nur mit Hilfe spezieller Verfahren konstruiert werden konnte (z. B. mit Hilfe von γ -Kompensationsfiltern, welche jedoch keine allgemeine Verbreitung fanden).

Die oben angeführten Beispiele erlauben in Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen der Arbeiten [12, 13, 19, 27] die Feststellung, daß der nutzbare Belichtungsbereich der photographischen Emulsionen nicht von den Eigenschaften der Emulsion, sondern vor allem von den Eigenschaften der eingesetzten Densitometer bestimmt wird. Eine Erweiterung des verlässlich meßbaren Schwärzungsbereichs führt zu einem Anstieg des Ausnutzungsgrades der in der photographischen Emulsion enthaltenen Informationen.

Vorteile der Anwendung moderner Densitometer bei der analytischen Eichung in der Spektrographie

Der hauptsächlich und hinsichtlich der spektrochemischen Praxis wichtigste Vorteil der Messung höherer Schwärzungswerte liegt in der Gewinnung linear verlaufender analytischer Eichfunktionen im Bereich mehrerer Konzentrationsordnungen. Dieser Umstand führt zu Zeit- und Kosteneinsparungen besonders bei Mehrkomponentenanalysen von Proben, bei welchen die Konzentration der verfolgten Komponenten in einem verhältnismäßig weitem Bereich abgewandelt wird. Besonders wichtig sind die Fälle, wo es sich um die Bestimmung von Elementen handelt, welche nur wenige geeignete Spektrallinien besitzen (z. B. Ag, Cu). Dies dokumentieren die Verläufe der analytischen Eichfunktionen der Spektrallinienpaare Ag/Pd (Abb. 4), wo sich durch den Einsatz des modernen Densitometers G II-MFKI der lineare Teil der analytischen Funktion um 1 Konzentrationsordnung verlängerte. Gleichzeitig konnte auch die Grenzkonzentration verlässlich definiert werden, oberhalb welcher eine analytische Bestimmung infolge der Selbstabsorptionseinflüsse bereits unreel ist.

Die Vorteile des erweiterten Bereichs der meßbaren Schwärzungswerte kommen ausgeprägt bei der Arbeit mit Emulsionen höherer Gradation zur Geltung (z. B. AGFA-GEVAERT 23 D 50), wo die Konzentrationsspannen beim konventionellen Schnellphotometer in der Regel nur 1—1,5 Konzentrationsordnung betragen. Der Einsatz des Densitometers G II-MFKI führte auch hier zu einer linearen analytischen Funktion über die gesamte geeichte Konzentrationsspanne (Abb. 5).

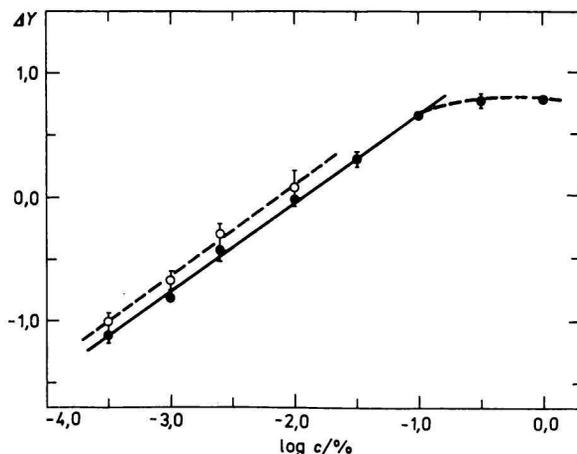


Abb. 4. Verlauf der analytischen Eichfunktionen des Spektrallinienspaars Ag 328/Pd 325 bei der Auswertung mit dem Schnellphotometer G II (○) ($S(0,5;1,7)$) und dem Densitometer G II-MFKI (●) ($S(0,6;2,8)$) (ORWO, WU-3; $\gamma = 1,20$).

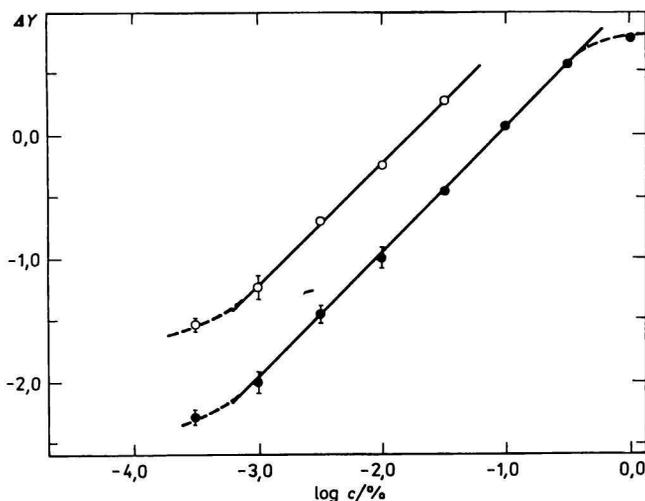


Abb. 5. Verlauf der analytischen Eichgeraden des Spektrallinienpaares Cr/Pd bei der Auswertung mit dem Schnellphotometer G II (O) (Cr 302/Pd 292; S_{Cr} (0,01;1,70); $S_{Pd} \sim 1,60$) und dem Densitometer G II-MFKI (●) (Cr 302/Pd 302; S_{Cr} (0,01;4,00); $S_{Pd} \sim 1,90$) (AGFA-GEVAERT; $\gamma \approx 1,80$).

Der Einfluß des durch Streulicht verursachten Meßfehlers der Schwärzungswerte ist auch bei der analytischen Eichung nicht zu vernachlässigen. Bei der Bestimmung höherer Cu-Gehalte [28] krümmte sich bei der Auswertung mit dem Schnellphotometer G II die analytische Eichgerade im Konzentrationsbereich über dem Wert 1 Masse-%. Diese Erscheinung wurde zunächst auf den Einfluß der Selbstabsorption zurückgeführt. Wiederholte Auswertungen auf dem Gerät G II-MFKI zeigten jedoch später [28], daß es sich in diesem Fall (Abb. 6) um eine Auswirkung des durch Streulicht verursachten systematischen Fehlers handelt.

Der Einfluß des angewandten Densitometers auf den Verlauf der analytischen Eichgeraden wurde auch vermittels einer parallelen Auswertung der selben Serie von Spektren auf drei verschiedenen Geräten (G II-MFKI, G II + RFT, MD-100) und der Bestimmung des Verlaufs der analytischen Eichfunktionen des Spektrallinienpaares Pb/In untersucht. Die Verläufe der einzelnen Eichgeraden (Abb. 7) sowie auch die wichtigsten Parameter derselben (Tabelle 4) bezeugen, daß im Verlauf dieser Geraden keine markantere Unterschiede bestehen; die Linearität besteht immer in einer Spanne von 2,5 Konzentrationsordnungen. Die geringfügige Abweichung der Eichgeraden bei der Auswertung auf dem Gerät G II + RFT im Bereich höherer Konzentrationen, d. h. bei höheren Schwärzungswerten (der maximale gemessene Schwärzungswert war $S \approx 3,0$) ist durch den niedrigsten Wert S_{max} (Tabelle 1) bei diesem Gerät erklärlich.

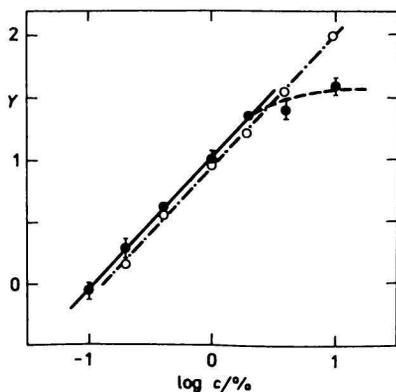


Abb. 6. Verlauf der analytischen Eichfunktion der Spektrallinie Cu 282 bei der Auswertung mit dem Schnellphotometer G II (●), bzw. dem Densitometer G II-MFKI (○) (AGFA-GEVAERT; $\gamma \approx 1,20$).

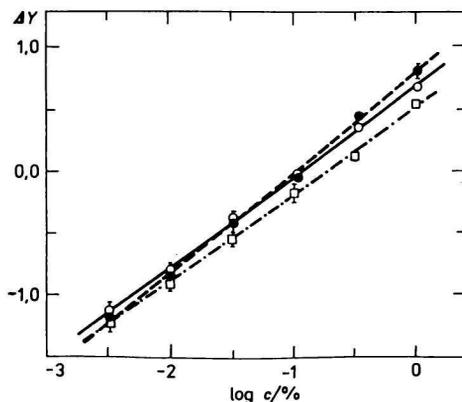


Abb. 7. Verlauf der analytischen Eichgeraden des Spektrallinienpaares Pb 261/In 303 bei der Auswertung mit verschiedenen Densitometer-typen.
○ G II-MFKI; ● MD-100; □ G II + RFT.

Tabelle 4

Die wichtigsten Parameter der analytischen Eichgeraden des Spektrallinienpaares Pb/In, die bei der Auswertung mit verschiedenen Densitometertypen gewonnen wurden

Parameter	Densitometer		
	G II-MFKI	G II + RFT	MD-100
$c_{\max}/\%$		1,0	
$c_{\min}/\%$		0,00316	
$A_{X,R}$	0,715	0,521	0,813
B_X	0,745	0,702	0,820
$s_{\Delta Y}$	0,055	0,058	0,061

Gleichung der analytischen Eichgeraden:

$$\Delta Y = A_{X,R} + B_X \cdot \log c_X$$

Aufgrund der angeführten typischen Beispiele kann festgestellt werden, daß der Einsatz moderner Densitometer eine wirtschaftlichere Ausnützung der auf der photographischen Emulsion festgehaltenen Informationen auch bei der analytischen Eichung in der Spektrographie ermöglicht.

Einfluß des Densitometertyps auf die Leistungsfähigkeit der spektrographischen Methode

Der Einfluß des Densitometertyps auf die gesamte Leistungsfähigkeit der spektrographischen analytischen Methode wurde an einem konkreten Beispiel der spektrographischen Mehrkomponentenmethode untersucht [29], welche für die Verfolgung von 15 Spurenelementen in Proben von Gravitationsstaubsedimenten ausgearbeitet wurde. Bei der Erstauswertung kam der Schnellphotometer G II und bei den Wiederholungen die Densitometer G II-MFKI [15] bzw. MD-100 [30] zum Einsatz, was einen komplexen Vergleich ermöglichte. Als Vergleichsbasis dienten die für die Leistungsfähigkeit der analytischen Methode wichtigsten Parameter [31] u. zw. vor allem die relative Präzision ($s_{c,r}/\%$); das Nachweisvermögen (ausgedrückt in Werten der Nachweisgrenze c_L); der Wert Δc welcher den absoluten Wert der relativen Abweichung der ermittelten Konzentration von der wirklichen Konzentration der Kontrollproben ausdrückt) und die Konzentrationsspanne $\Delta \log c$, welche mit der linearen Eichfunktion erfaßbar ist (ausgedrückt durch die Differenz zwischen den Logarithmen der numerischen Werte der maximalen und minimalen kalibrierenden Konzentration, die noch im linearen Teil der Eichfunktion liegt). Die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Methode ergänzt sich noch durch den relativen Gesamtfehler ($s_{c,tot,r}/\%$) der analytischen Bestimmung bei der Analyse realer Proben [32].

Der Übersichtlichkeit wegen werden diese Angaben in Tabelle 5 als Durchschnittswerte für 15 bestimmte Elemente angeführt. Detaillierte Angaben stehen

Tabelle 5

Werte, die die Leistungsfähigkeit der Methode der spektrographischen Mehrkomponentenanalyse charakterisieren
Ausgewertet mit verschiedenen Densitometertypen

Parameter	Densitometer		
	G II	G II-MFKI	MD-100
$\overline{\Delta \log c}$	1,63	2,40	2,22
$\overline{s_{c,r}/\%}$	10,1	9,6	10,7
$\overline{\Delta c/\%}$	16,7	13,9	12,4
$\overline{s_{c,tot,r}/\%}$	—	17,5	17,8
Zahl der Analysen	—	10	83

Die Werte $\overline{s_{c,r}}$, $\overline{\Delta c}$, $\overline{s_{c,tot,r}}$ sind als relative prozentuelle Standardabweichungen, bzw. Abweichungen ($\overline{\Delta c}$) ausgedrückt.

in den Arbeiten [15, 29, 30]. Aufgrund dieser Angaben kann festgestellt werden, daß der Hauptvorteil des Einsatzes moderner Densitometer in der Vergrößerung der Konzentrationsspannen $\overline{\Delta \log c}$ beruht. Zwischen den Werten der relativen Präzision $\overline{s_{c,r}}$ bestehen keine ausgeprägten Differenzen; bei den Densitometern G II-MFKI und MD-100 macht sich eine gewisse Verbesserung der Richtigkeit der Methode bemerkbar (Parameter $\overline{\Delta c}$). Dies läßt sich außer durch das bereits gesagte auch durch größere Verlässlichkeit der analytischen Eichung bei verlängerten Konzentrationsspannen erklären. Die Verteilung der Werte der Nachweisgrenzen c_L , welche das Nachweisvermögen definieren, befinden sich in Tabelle 6. Wenn

Tabelle 6

Verteilung der Werte der Nachweisgrenzen (c_L), berechnet für 15 mit der Methode der spektrographischen Mehrkomponentenanalyse verfolgte Elemente
Ausgewertet mit verschiedenen Densitometertypen

Densitometer	Häufigkeit f/%		
	$c_L < 1$ p.p.m.	$1 \text{ p.p.m.} \leq c_L \leq 10 \text{ p.p.m.}$	$c_L > 10$ p.p.m.
G II	7,2	46,6	46,2
G II-MFKI	20,8	53,6	25,6
MD-100	11,2	45,0	43,8

man in Betracht zieht, daß die Werte c_L durch das Verfahren [32] bestimmt wurden, sind die Differenzen, die einerseits bei der Anwendung des Densitometers G II-MFKI und andererseits des Geräts G II, bzw. MD-100 zu beobachten sind, erklärlich, da im Falle einer Untergrundkorrektur die Standardabweichung des Mittelwertes der Untergrundintensität zum bestimmenden Wert wird [33]. Im Bereich so niedriger Schwärzungswerte ist der kleinste Meßfehler beim Densitometer G II-MFKI gegeben (Abb. 1).

Aufgrund des gesagten kann festgestellt werden, daß sich der Einsatz von modernen Densitometern auch auf die Gesamtleistungsfähigkeit der spektrographischen Methoden günstig auswirkt, u. zw. besonders in bezug auf die Anwendung in der gängigen spektrochemischen analytischen Praxis.

Literatur

1. Margoshes, M., *Spectrochim. Acta* 25B, 113 (1970).
2. Boumans, P. W. J. M., *Preprints 16th Coll. Spectrosc. Internat.*, Vol. II, S. 247. Heidelberg 1971.

3. West, G. J., *The Joyce—Loebl Digitized Microdensitometer*. Ilford Ltd., CRF No. 3165 (1970).
4. Török, T. und Vecsernyés, L., *Kem. Kozlem.* 49, 319 (1978).
5. Zimmer, K. und Heltai, Gy., *X. Kohászati Anyagvizsgáló napok előadásai*, S. 113. Balatonaliga 1979.
6. Wittmar, A. W., Jansen, J. A. J., van Gool, G. H. und Brovner, G., *Philips Tech. Rev.* 34, 322 (1974).
7. Kozma, L., *Acta Chim.* (Budapest) 102, 267 (1979).
8. Mai, H. und Stahlberg, U., *Jenaer Rundschau* 21, 316 (1976).
9. Riesel, G., *Z. Angew. Geologie* 21, 513 (1975).
10. Viczián, M. und Petik, P., *Proc. XXth Hung. Annual Spectrosc. Symp.*, S. 183. Gyula 1977.
11. Viczián, M. und Petik, P., *Proc. XXIIInd Hung. Annual Spectrosc. Symp.*, S. 165, Salgótarján 1979.
12. Zimmer, K. und Heltai, Gy., *Spectrochim. Acta* 33B, 417 (1978).
13. Zimmer, K. und Heltai, Gy., *Acta Chim.* (Budapest) 100, 319 (1979).
14. Heltai, Gy. und Zimmer, K., *Acta Chim.* (Budapest) 103, 171 (1980).
15. Heltai, Gy., Zimmer, K. und Flórián, K., *Acta Chim.* (Budapest) 106, 239 (1981).
16. Zimmer, K., Heltai, Gy. und Flórián, K., *Abstracts of Euroanalysis III*, S. 240. Dublin 1978.
17. Teuschel, W. und Hüttig, W., *Jenaer Rundschau* 22, 216 (1977).
18. Hüfner, M., *Jenaer Rundschau* 22, 220 (1977).
19. Török, T. und Háfenschner, I., *Spectrochim. Acta* 33B, 283 (1978).
20. Holdt, G., *Emissionsspektroskopie*, S. 64, Akademie-Verlag, Berlin 1964.
21. Strasheim, A. und Keddy, R. J., *Appl. Spectrosc.* 12, 29 (1958).
22. Matherny, M., *Chem. Zvesti* 24, 112 (1970).
23. Koller, L. und Matherny, M., *Kem. Kozlem.* 48, 321 (1977).
24. Flórián, K., *Kem. Kozlem.* 48, 332 (1977).
25. Matherny, M., *Spectrosc. Lett.* 9, 113 (1976).
26. Zimmer, K., *Dissertation (DSc)*, Budapest 1970.
27. Vecsernyés, L. und Záray, Gy., *Abstracts of Euroanalysis II*, S. 32. Budapest 1975.
28. Flórián, K. und Zimmer, K., *Magy. Kem. Foly.* 86, 24 (1980).
29. Flórián, K. und Pliešovská, N., *Acta Chim.* (Budapest) 103, 301 (1980).
30. Flórián, K., *Zborník vedeckých prác VŠT*, Košice. (Sammelwerk der wissenschaftlichen Arbeiten der Technischen Hochschule), im Druck.
31. Zimmer, K., Heltai, Gy. und Flórián, K., *Progress in Analytical Atomic Spectroscopy*, im Druck.
32. Matherny, M., *Spectrosc. Lett.* 5, 227 (1972).
33. Matherny, M., *Z. Anal. Chem.* 271, 101 (1974).

Übersetzt von H. Seidel