

## Theoretische Berechnung der Abhängigkeit der Standardabweichung von der Elementkonzentration in der Atomemissionspektalanalyse

E. D. Prudnikov

Inst. f. Erdoberfläche, Leningrader Staatl. Universität, Leningrad 199164, UdSSR

### Theoretical Calculation of the Dependence of the Standard Deviation in Atomic Emission Spectral Analysis on Element Concentration

**Summary.** An expression has been derived for the dependence of the instrumental standard deviation in emission spectral analysis from the concentration of the element. The standard deviation of the flame emission determination of strontium has been calculated and theoretical and experimental data have been compared.

**Zusammenfassung.** Zur Berechnung der Standardabweichung bei der Emissionsspektalanalyse wurde eine Formel entwickelt, die den Zusammenhang der statistischen Meßfehler mit der Konzentration des untersuchten Elements angibt. Die Formel wurde am Beispiel der Emissionsflammenbestimmung von Strontium in wäßriger Lösung überprüft. Es ergab sich gute Übereinstimmung zwischen experimenteller und berechneter Standardabweichung.

**Key words:** Spektrometrie, Atomemission; Abhängigkeit der Standardabw. von der Elementkonzentration

### Einführung

Eine ganze Reihe von experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Emissionsspektalanalyse beschäftigt sich mit der Erfassung der Standardabweichung der Resultate. Eine Übersicht über derartige Versuche findet sich in einem zusammenfassenden Artikel von Silberstein [1]. Folgende statistische Fehler der Spektalanalyse sind zu berücksichtigen:  $s_{\text{addit}}$  – absoluter additiver Fehler und  $s_{\text{mult}}$  – absoluter multiplikativer Fehler. Der Gesamtfehler  $s_{\text{sum}}$  ergibt sich dann zu

$$s_{\text{sum}} = \sqrt{s_{\text{addit}}^2 + s_{\text{mult}}^2} \quad (1)$$

Dabei hängt  $s_{\text{addit}}$  nicht von der gemessenen Signalstärke ab, während  $s_{\text{mult}}$  dieser im wesentlichen proportional ist.

Nach unserer Kenntnis gibt es in der Literatur bisher keine exakte theoretische und mathematische Interpretation dieser Fehler, obwohl gerade die Genauigkeit die für den Nutzer dieser Analysenmethode wichtigste Kenngröße ist. Zur Verbesserung der Genauigkeit der Analyse ist darüber hinaus auch für den Analytiker im Sinne einer optimalen Festlegung der Versuchsbedingungen die Möglichkeit einer vorherigen Berechnung der zu erwartenden Genauigkeit von Interesse.

Bisherige Arbeiten [2, 3] beschäftigen sich jedoch ausschließlich mit der Berechnung der Nachweisgrenzen. Trotz deren Bedeutung ist eine Kenntnis der Standardabweichung jedoch mindestens ebenso wichtig. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, das Rüstzeug für eine theoretische Berechnung der zufälligen instrumentellen Fehler und der Standardabweichung der Analysendaten bereitzustellen.

### Theorie

Den Ausgangspunkt für die weiteren Überlegungen bilden die bekannten mathematischen Gleichungen zur Nachweisgrenzenberechnung in der Atomemissionspektalanalyse [3, 4].

Wir gehen von einer photoelektrischen Spektrenregistrierung aus. Dann ergibt sich die absolute Größe der Photostromfluktuationen am Ausgang des Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) aus der mittelquadratischen Addition des thermischen Rauschens des SEV, des Rauschens des Spektraluntergrundes und des zu messenden Signals. Die beiden letzteren Arten des Rauschens schließen die Fluktuationen durch den Schrotteffekt und Emissionsinstabilität in der Erregungsquelle ein.

Betrachten wir nun die einzelnen Quellen der Signalfuktuation. Die absolute Größe des thermischen Rauschens ( $s_T$ ) beträgt

$$s_T = (2 e_c \cdot B \cdot M \cdot \Delta f \cdot I_d)^{1/2} \quad (2)$$

wobei  $e_c$  der Elementarladung,  $B$  der SEV-Konstante,  $M$  der summarischen SEV-Verstärkung,  $\Delta f$  dem durchgelassenen Frequenzband und  $I_d$  dem anodischen Strom der Thermoemission des SEV entspricht.

Das Spektraluntergrundrauschen ( $s_{sp}$ ) ergibt sich zu

$$s_{sp} = \{ 2 e_c \cdot B \cdot M \cdot \Delta f \cdot \gamma \cdot T_f \cdot I_c \cdot W \cdot H \cdot (D/F)^2 \cdot W_\lambda + [\gamma \cdot T_f \cdot \Delta I_c \cdot W \cdot H \cdot (D/F)^2 \cdot W_\lambda]^2 \cdot \Delta f \}^{1/2} \quad (3)$$

wobei der erste Teil dem Schrotrauschen und der zweite Teil dem Instabilitätsrauschen entspricht.

Die Symbole bedeuten:  $\gamma$  anodische Empfindlichkeit des SEV,  $I_c$  Intensität des Spektraluntergrundintervalls,  $\Delta I_c$  Fluktuation der Intensität des Spektraluntergrundintervalls auf Grund der Instabilität der Erre-

gungsquelle,  $T_f$  Durchlaß der Spektralapparatur,  $W$  Breite und  $H$  Höhe des Spalts,  $W_\lambda$  spektrale Spaltbreite,  $(D/F)$  relative Öffnung des Spektralapparates und  $\Delta$  Instabilitätskoeffizient der Erregungsquelle.

Die Fluktuation des gemessenen Signals ( $s_{el}$ ) ergibt sich schließlich zu

$$s_{el} = [2 e_c \cdot B \cdot M \cdot \Delta f \cdot I_{el} + \Delta^2 \cdot I_{el}^2]^{1/2}$$

mit

$$I_{el} = \frac{h \cdot \nu_0 \cdot g_u \cdot A_t \cdot d_n \cdot \gamma \cdot T_f \cdot W \cdot H \cdot (D/F)^2 \cdot (-\exp E_u/kT) \cdot g_{el}}{4 \pi \cdot g_0} = K_{el} \cdot g_{el} \quad (4)$$

Es bedeuten  $h$  Planck'sches Wirkungsquantum,  $\nu_0$  Emissionsfrequenz,  $g_0$  und  $g_u$  statistisches Gewicht des Grund- bzw. angeregten Zustandes,  $A_t$  Übergangswahrscheinlichkeit,  $d_n$  effektiver Durchmesser der Erregungsquelle,  $E_u$  Erregungsenergie,  $T$  Temperatur der Erregungsquelle und  $g_{el}$  der Elementmenge. Für eine bestimmte Apparatur und ein festgelegtes Element ist  $K_{el}$  dann eine Konstante.

Aus (2), (3) und (4) ergibt sich somit für die absolute Standardabweichung der Messung  $s$ :

$$s = \{ 2 e_c \cdot B \cdot M \cdot \Delta f \cdot I_d + 2 e_c \cdot B \cdot M \cdot \Delta f \cdot \gamma \cdot T_f \cdot I_c \cdot W \cdot H \cdot (D/F)^2 \cdot W_\lambda + [\gamma \cdot T_f \cdot \Delta I_c \cdot W \cdot H \cdot (D/F)^2 \cdot W_\lambda]^2 \cdot \Delta f + 2 e_c \cdot B \cdot M \cdot \Delta f \cdot I_{el} + \Delta^2 \cdot I_{el}^2 \}^{1/2} \quad (5)$$

beziehungsweise für die relative Standardabweichung  $s_r$ :

$$s_r = \left\{ \frac{2 e_c \cdot B \cdot M \cdot \Delta f \cdot I_d + 2 e_c \cdot B \cdot M \cdot \Delta f \cdot \gamma \cdot T_f \cdot I_c \cdot W \cdot H \cdot (D/F)^2 \cdot W_\lambda + [\gamma \cdot T_f \cdot \Delta I_c \cdot W \cdot H \cdot (D/F)^2 \cdot W_\lambda]^2 \cdot \Delta f}{I_{el}^2} + \frac{2 e_c \cdot B \cdot M \cdot \Delta f}{I_{el}} + \Delta^2 \right\}^{1/2} \quad (6)$$

Die Beziehungen (5) und (6) stellen den gesuchten Zusammenhang zwischen der absoluten bzw. relativen Standardabweichung bei der Atomemissionsspektrometrie und der zu messenden Elementmenge dar.

### Praktischer Teil

Die theoretischen Beziehungen (5) bzw. (6) wurden anhand von flammenspektrometrischen Bestimmungen von Strontium (Sr) in wäßrigen Lösungen überprüft. Wir benutzten eine Luft-Acetylen-Flamme, den Diffraktionsmonochromator CD-2 und SEV Typ FEU-79 [5–7]. Geht man von der absoluten Elementmenge in der Erregungsquelle zur relativen Konzentration in der Lösung  $C$  in  $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$  über, so ergibt sich

$$I_{el} = \frac{K_{el} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 300 \cdot \phi \cdot \alpha \cdot \beta \cdot C}{A \cdot T \cdot V \cdot n_{T/298} \cdot 10^6} = \frac{h \cdot \nu_0 \cdot g_u \cdot A_t \cdot d_n \cdot \gamma \cdot T_f \cdot W \cdot H \cdot (D/F)^2 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 300 \cdot \phi \cdot \alpha \cdot \beta \cdot C}{4 \pi \cdot g_0 \cdot A \cdot T \cdot V \cdot n_{T/298} \cdot 10^6 \cdot (\exp E_u/kT)} = K_c \cdot C \quad (7)$$

Dabei bedeuten  $6,023 \cdot 10^{23}$  die Avogadrokonstante, 300 Zimmertemperatur,  $\phi$  die Menge der zerstäubten Lösung,  $\alpha$  den Wirksamkeitskoeffizienten der Zerstäubertätigkeit,  $\beta$  den Dissoziationsgrad der untersuchten Elementverbindung,  $A$  das Atomgewicht des untersuchten Elements,  $V$  den summarischen Gasverbrauch und  $n_{T/298}$  Molzahlenänderung beim Brennen. Der Faktor  $10^6$  steht für den Übergang zu  $\mu\text{g}$ .

Unter Benutzung der 460,7 nm-Linie des Strontiums und bei Anwendung der in [3] und [4] beschriebenen Resultate ergeben sich für die einzelnen Koeffizienten folgende Werte:

$$e_c = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}; B = 1,3; M = 10^6; \Delta f = 1 \text{ s}^{-1}; I_d = 1 \cdot 10^{-10} \text{ A}; \gamma = 1 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}; T_f = 0,5; I_c = 1 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}_r^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}; W = 0,01 \text{ cm}; H = 2 \text{ cm}; D/F = 0,1; W_\lambda = 0,15 \text{ nm}; \Delta = 0,01; \Delta I_c = 1 \cdot 10^{-10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}_r^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}; h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}; \nu_0 = 0,65 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}; A_t = 0,75 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}; d_n = 1 \text{ cm}; E_u = 4,3 \cdot 10^{-19} \text{ J}; K = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1}; T = 2500 \text{ K}; \pi = 3,14; g_0 = 1; g_u = 3; \exp = 2,72; \phi = 5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}; \alpha = 0,1; \beta = 0,1; A = 87,6; V = 7200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}; n_{T/298} = 1,2; C = \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}.$$

**Tabelle 1.** Vergleich der experimentellen und berechneten Standardabweichungen der Strontium-Emissionsflammenbestimmung

Konzentration $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	$s_r$ Experiment [8]	Standardfehler $s_r$	Theorie	
			$s_r$ für $\beta = 1$	$s_r$ für $\beta = 0,085$
10	0,008	0,002	0,010	0,010
1	0,01	0,0025	0,010	0,010
0,1	0,018	0,0045	0,012	0,012
0,01	0,05	0,0125	0,029	0,033
0,001	0,30	0,075	0,22	0,26
0,0005	0,50	0,125	0,43	0,50

Somit ergibt sich aus (6) und (7) der folgende Zusammenhang:

$$s_r = \left( \frac{4,16 \cdot 10^{-23} + 6,24 \cdot 10^{-22} + 2,25 \cdot 10^{-22}}{2,02 \cdot 10^{-14} \cdot C^2} + \frac{4,16 \cdot 10^{-13}}{1,42 \cdot 10^{-7} \cdot C} + 10^{-4} \right)^{1/2} = \left( \frac{4,41 \cdot 10^{-8}}{C^2} + \frac{2,93 \cdot 10^{-6}}{C} + 10^{-4} \right)^{1/2} \quad (8)$$

### Ergebnisse und Diskussion

Zur Überprüfung der theoretischen Beziehung (8) verwenden wir die in [8] näher beschriebenen Daten. Der Vergleich der aus mehrfachen Bestimmungen einer bekannten Elementmenge gewonnenen experimentellen Standardabweichung mit der nach (8) berechneten ergibt eine insgesamt sehr gute Übereinstimmung (Tabelle 1).

Entsprechend den realen Verhältnissen ergibt die Theorie für hohe Konzentration eine konstante relative Standardabweichung und ein starkes Anwachsen für

kleinste Konzentrationen. Die nur sehr geringen Abweichungen dürfen im wesentlichen auf die nicht sehr genauen Werte für  $I_c$  und  $\beta$  zurückzuführen sein, wobei insbesondere kleine Abweichungen für  $\beta$  nach (7) zu großen Abweichungen für  $s_r$  führen. So ergibt sich für den im Bereich der Fehlergrenzen liegenden Wert von  $\beta = 0,085$  eine bessere Übereinstimmung (vgl. Tabelle 1).

Die theoretisch erhaltenen Beziehungen zeigen die Wichtigkeit für die Theorie und Praxis der Emissionsspektroskopie. Sie erlauben es, a priori die Standardabweichung vorauszusagen. Man muß entsprechend der Nachweisgrenze werten. Nach der Tabelle ist gemäß dem  $3 \cdot s_r$  Kriterium ( $s_r = 0,33$ ) die theoretische Nachweisgrenze gleich  $0,00088 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$  Strontium für  $\beta = 0,085$ . Die experimentelle Nachweisgrenze ist gleich  $0,00095 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ .

Die Arbeit ist im Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin während der wissenschaftlichen Dienstreise des Autors durchgeführt worden. Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. H. Bradaczek, Dr. H. Labischinski und ihren Kollegen für die Hilfe und die nützlichen Diskussionen.

### Literatur

1. Silberstein, H. I.: Spektralanalyse der Reinstoffe. Chemie, Moskau, S. 20–30, 1971
2. Mandelshtam, S. L.: Zh. Prikl. Spektrosk. **1**, 5–12 (1964)
3. Winefordner, J. D., Vickers, T. J.: Anal. Chem. **36**, 1939–1946 (1964)
4. Prudnikov, E. D.: Zh. Anal. Khim. **27**, 2327–2332 (1972)
5. Prudnikov, E. D.: Zh. Anal. Khim. **20**, 1248–1249 (1965)
6. Prudnikov, E. D., Schapkina, Y. S., Semov, M. P.: Khim. and Khim. Technol. Izv. VUZ **14**, 196–197 (1971)
7. Prudnikov, E. D., Schapkina, Y. S.: Zh. Anal. Khim. **26**, 710–713 (1971)
8. Prudnikov, E. D.: Die Fragen der Bestimmung der Elementsmikromengen mittels Emissionsflammenspektrometrie. Dissertation LSU, Leningrad, S. 150 (1968)

Eingegangen am 22. Februar 1980