

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Spectroscopy Letters

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713597299>

Präzision der Emissionsspektrochemischen Analyseergebnisse I. Festlegung des "Totalen" Präzisionswertes

M. Matherny^a

^a Lehrstuhl für analytische Chemie der Technischen Hochschule Švermová 5 - Pavilóny, Košice, Tschechoslowakei

To cite this Article Matherny, M.(1972) 'Präzision der Emissionsspektrochemischen Analyseergebnisse I. Festlegung des "Totalen" Präzisionswertes', *Spectroscopy Letters*, 5: 6, 227 – 234

To link to this Article: DOI: 10.1080/00387017208064957

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00387017208064957>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PRÄZISION DER EMISSIONSSPEKTROCHEMISCHEN ANALYSEERGEBNISSE I
FESTLEGUNG DES " TOTALEN " PRÄZISIONSWERTES ^x

KEY WORDS : emission spectroscopy, precision,
mathematical simulation

M. Matherly

Lehrstuhl für analytische Chemie der Technischen Hochschule
Švermová 5 - Pavilóny, Košice, Tschechoslowakei

ABSTRACT

The definition of the final precision value of concentration determination at emission spectroscopy is discussed. A method of successive summing up of partial errors, taking into consideration as well the errors yielded at calibration functions construction, is suggested.

EINLEITUNG

Die Grundgleichung der Konzentrationsbestimmung in der Emissionsspektrochemie ist durch die Arbeiten^{1,2,3} gegeben. Für die Anwendung einer Bezugsintensität bewährte sich die sog. logarithmische Form^{4,5}

$$\log C_x = \frac{1}{B_x} (\Delta Y - A_{x,r}) \quad (1 a)$$

oder deren folgend modifizierte Form.

^xVorgetragen im Rahmen der Diskussionstagung über Emissionsspektrochemie in der KFA-Jülich, BRD, Oktober 1971

$$C_x = 10 (\Delta Y - A_{x,r})^{1/B_x} \quad (1 b)$$

In der überwiegenden Mehrheit der spektrochemischen Arbeiten wird die Tatsache berücksichtigt, dass der Y-Wert mit einem auswertbaren Fehler belastet ist. Für die Bestimmung der relativen Präzision der Konzentrationsbestimmung wurde deshalb konventionell die folgende Gleichung angewendet^{4,5}

$$s_C/C[\%] = 230 \cdot s_{\Delta Y} \cdot 1/B_x \quad (2)$$

Dagegen, über den Charakter der $A_{x,r}$ - und B_x -Parameter, hauptsächlich über die Reproduzierbarkeit ihrer Bestimmung, und dadurch auch über die Präzision der Festlegung der Kallibrationsgeraden, findet man keine Andeutungen. Falls man aber zulässt, dass auch dieser Parameter eine auswertbare Standardabweichung besitzt, ist sofort klar, dass die "totale" Standardabweichung der Konzentrationsbestimmung, - oder der Massenverhältnissebestimmung -, nicht durch die Gleichung (2) auswertbar ist. In so einem Fall muss man schon die Fehlerfortpflanzung in Betracht nehmen.

THEORETISCHER TEIL

Die oben angeführten Gedanken haben für die Berechnung der "totalen" Präzision der Konzentrationsbestimmung die Anwendung des Fortpflanzungsgesetzes der Standardabweichungen⁷ erzwungen.

$$C_x = \sqrt{\left[\frac{C_x}{\Delta Y} \right]^2 \cdot (\Delta Y)^2 + \left[\frac{C_x}{A_{x,r}} \right]^2 \cdot (A_{x,r})^2 + \left[\frac{C_x}{B_x} \right]^2 \cdot (B_x)^2}$$

Bei der Lösung und Endformulierung der Gleichung (3) muss man erstens die drei partiellen Derivationen der Gleichung (1 b)

lösen, weiter für die partialen Fehlerwerte die zuständigen quadratischen Abweichungen einsetzen. Durch die Anwendung der Kleinste-Wurzel-Methode bei der Festlegung der Kallibrationsgeraden^{8,9} wurde es möglich neben den Grundparametern $A_{x,r}$ und B_x auch ihre Standardabweichungen, oder die quadratischen Abweichungen $s_{A_{x,r}}^2$ und $s_{B_x}^2$, zu ermitteln. Diese Werte muss man im weiteren, anstatt der partialen Fehlerwerte, in die Gleichung (3) einsetzen, wodurch sich die endgültige Formulierung ergibt.

$$s_{C_x} = 2,3 \cdot \frac{C_x}{B_x} \cdot \sqrt{s_{A_{x,r}}^2 + s_{\Delta Y}^2 + s_{B_x}^2 \cdot (\log C_x)^2} \quad (4 \text{ a})$$

$$s_{C_x}/C_x[\%] = 230 \cdot \frac{1}{B_x} \cdot \sqrt{s_{A_{x,r}}^2 + s_{\Delta Y}^2 + s_{B_x}^2 \cdot (\log C_x)^2} \quad (4 \text{ b})$$

Die Gleichung (4 a) ermöglicht die Berechnung der " totalen " Standardabweichung, und die Gleichung (4 b) drückt die " totale " relative Präzision der Massenverhältnissebestimmung aus. Die Funktionsabhängigkeit der Gleichungen (4) kann man folgend veranschaulichen.

$$s_{C_x} = f \left\{ 1/B_x ; C_x ; s_{\Delta Y} ; s_{A_{x,r}} ; s_{B_x} \right\} \quad (5)$$

DISKUSSION

Die Gleichungen (4) ermöglichen weiter durch eine mathematische Simulation auf Computerweg die Beiträge der einzelnen Standardabweichungen zu der " totalen " Standardabweichung zu studieren. Selbstverständlich, eine unabhängige Änderung der einzelnen Glieder der Gleichung (4 a) oder (4 b) ist aber ausschliesslich nur dann berechtigt, falls zwischen den zu ändernden Gliedern kein funktioneller oder ein gut korrelierender stochastischer Zusammenhang besteht. Da in den Arbeiten^{9 - 12}

für ca siebzig Kallibrationsgeraden die Standardabweichungen bestimmt wurden, wurde der funktionelle Zusammenhang an diesen Beispielen studiert. Die Endergebnisse haben gezeigt, dass zwischen den Standardabweichungen s_{B_x} und $s_{A_{x,r}}$ und gleichzeitig zwischen s_{B_x} und $s_{\Delta Y}$, wie erwartet, kein stochastischer Zusammenhang bestätigt wurde. Die statistische Prüfung hat für den Zusammenhang zwischen den $s_{A_{x,r}}$ und $s_{\Delta Y}$ -Werten einen ganz mässigen Korrelationswert ($r = 0,41$) geliefert, der bei der Prüfung auf Übereinstimmung mit Null eben abgelehnt wurde. Das aber bedeutet, dass zwischen den bewerteten Standardabweichungen kein funktioneller Zusammenhang besteht. Durch diese Studie wurde die Berechtigung des weiteren Ganges der mathematischen Simulation bestätigt.

Bei der Simulation wurden die Glieder der Gleichung (4 a) schrittweise geändert: die Werte der Standardabweichungen von 0,01 bis 0,40; die Werte der Richtungstangenten der Kallibrationsgeraden Parameter B_x von 0,40 bis 1,00, und letztens die Werte der Massenverhältnisse von $5 \cdot 10^{-1} \%$ bis $10^{-4} \%$. Die sukzessive Hebung der Werte der $s_{A_{x,r}}$ -Standardabweichungen (ABB. 1) führten zu einem sich monoton hebenden Verlauf der s_{C_x} -Werte. Der Einfluss der $s_{\Delta Y}$ -Standardabweichungen hat einen völlig identischen Charakter. Dagegen eine Hebung der s_{B_x} -Werte, dadurch, dass diese Werte durch das Glied $(\log C_x)^{2x}$ multipliziert werden, führten zu einer prägnanteren Hebung des s_{C_x} -Wertes (ABB. 2). Eine gleichzeitige Änderung der Massenverhältnisswerte von $10^{-2} \%$ bis $10^{-3} \%$ führten zu konform verlaufenden Funktionen.

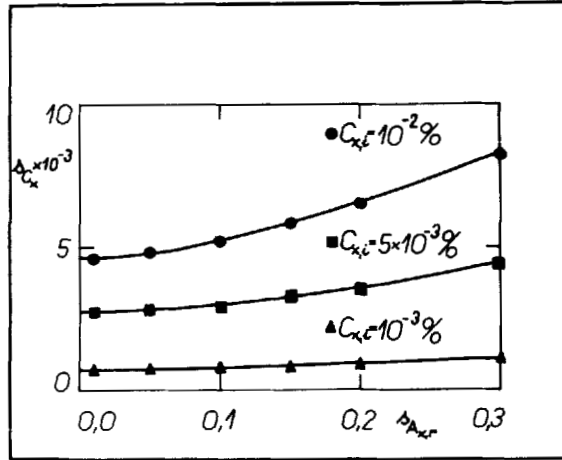


ABB. 1

Weiter wurde festgestellt, dass die Hebung der B_x -Werte eine bedeutende Senkung der s_{C_x} -Werte verursachten (ABB. 3). Die Massenverhältnisseabhängigkeit dieses Phänomens ist ebenfalls bedeutend. Eine Senkung der Massenverhältnisse bei Konstanthaltung von allen anderen Variablen, setzt bedeutend die s_{C_x} -Werte herab.

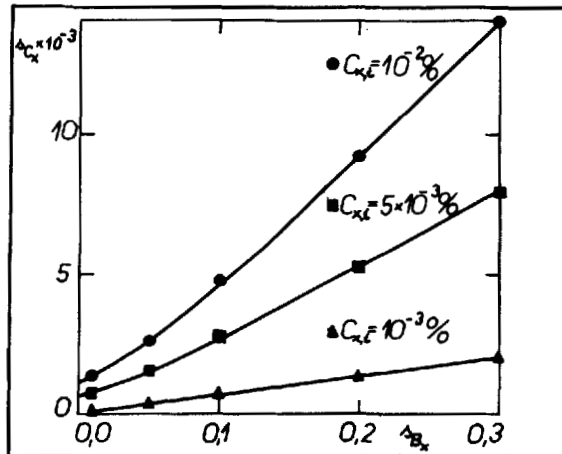


ABB. 2

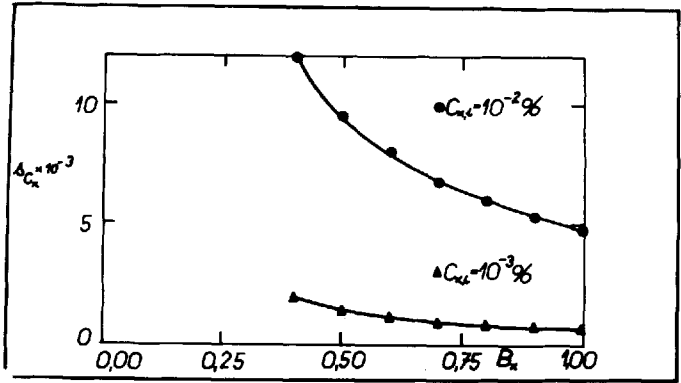


ABB. 3

Ebenso die sukzessive Senkung der Massenverhältnisse bei Konstanthaltung der B_x -Parameter und allen Standardabweichungen hebt nur ganz monoton die s_{C_x} -Werte (ABB. 4) .

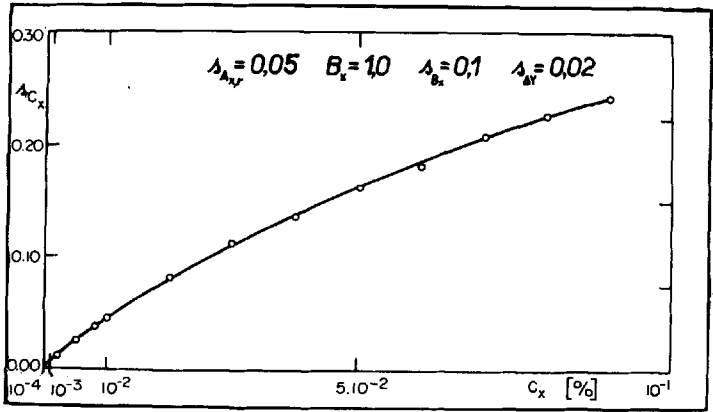


ABB. 4

SCHLUSSFOLGERUNG

Die Ergebnisse der mathematischen Simulation ermöglichen die Festlegung der maximal zulässigen Standardabweichungen für die Berechnung der Kalibrationsgeraden. Für die $s_{A_{x,r}}$ - und s_{A_y} -Werte ist es günstig, wenn diese zwischen 0,01 bis 0,08 liegen, aber eine Überschreitung des 0,04-Grenzwertes verschlechtert bereits bedeutend die " totale " Standardabweichung. Für die s_{B_x} -Werte muss man strengere Grenzen festlegen. Dieser Forderung entspricht der Intervall von 0,01 bis 0,05, aber die Erreichung dieser Werte macht manchmal schon beträchtliche Schwierigkeiten bei der Festlegung der Kalibrationsfunktionen. Die zulässlichen Grenzen für die B_x -Parameter sollen bei 0,75 bis 1,00 liegen. Nach Möglichkeit sollten jedoch Werte gewählt werden, die signifikant mit Eins übereinstimmen, da diese die günstigsten sind. Vom mathematischen Standpunkt sind die Werte $B_x > 1$ noch günstiger, aber rein spektrochemisch gesehen, sind solche Werte unerwünscht.

Für die Festlegung der " totalen " Standardabweichung der Konzentrationsbestimmung, oder Massenverhältnissbestimmung, ist die Anwendung des Fortpflanzungsgesetzes der partialen Standardabweichungen unbedingt notwendig. Zum Schluss kann noch festgestellt werden, dass eine Optimalisierung des spektrochemischen Analysenganges eine Optimalisierung der Parameter der Kalibrationsfunktionen und gleichzeitig deren Standardabweichungen voraussetzt.

LITERATUR

1. B. A. Lomakin, Z. allg. anorg. Chem. 187, 75 (1930)
2. G. Scheibe, O. Schnettler, Naturwiss. 19, 134 (1931)
3. J. T. M. Malpica, Gen. Elec. Rev. 43, 288 (1940)
4. G. Holdt, A. Strasheim, Appl. Spectry. 14, 29 (1958)
5. O. Filo, A. Lavrin, M. Matherny, Acta Geol.-Geograph. Univ. Comenianae, Geologica 15, 219 (1968)
6. G. Holdt, Emissionsspektroskopie. Akademie-Verlag, Berlin, 1964 S. 63
7. A. Hald, Statistical Theory with Engineering Application. J. Wiley and Sons, Inc. New York 1952
8. A. Lavrin, M. Matherny, Programm AF-LM-69, Unveröffentlichte Mitteilung
9. K. Flórián, V. Juríčková, M. Matherny, Chem. Zvesti 25, 421 (1971)
10. V. Bystrická, M. Matherny, Symposium über Spurenelementbestimmung in Rohmaterialien. Verlag der Komenský-Universität, Bratislava 1969 S. 195
11. O. Filo, M. Matherny, Symposium über Spurenelementbestimmung in Rohmaterialien, Verlag der Komenský-Universität, Bratislava 1969 S. 345
12. M. Matherny, N. Pliešovská, Chem. Zvesti - im Druck

Received June 13, 1972

Accepted June 21, 1972