

## Modifikácia spektrochemickej izomelánovej metódy

Ž. RYBÁROVÁ

*Katedra chemických základov hutníctva  
Hutnickej fakulty Vysokej školy technickej, Košice*

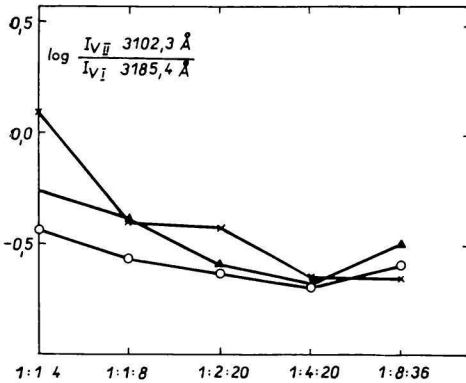
V práci sa diskutuje o možnosti podstatne skrátiť vyhodnocovací postup pri spektrochemickej izomelánovej metóde. Navrhnutá modifikácia spočíva v tom, že sa z čiar vnútorného štandardu zostrojí charakteristická krivka, ktorá sa ociachuje podľa princípov izomelánového postupu. Metóda sa overila analýzou vápenca, čadiča, žuly a bridlice.

Jedným z cieľov snaženia spektroskopikov je vypracovanie takého všeobecného postupu, ktorý by umožnil pri analýze ľubovoľnej vzorky stanoviť nielen niektoré prvky, ale čo možno aj ich najväčší počet, a to bez rozdielu koncentrácie, spektrochemického charakteru a druhu matrix. Podstatnou prekážkou vytvorenia všeobecnej metódy je práve značne rozdielne pôsobenie matrix na intenzitu spektrálnych čiar stanovovaných prvkov. Podľa N. Kempa [1] počet dosiaľ známych univerzálnych postupov je 45 a stále vznikajú ďalšie nové postupy. V tejto práci sa opisuje všeobecný postup na analýzu práškových materiálov, ktorý umožňuje jednak rýchlu semikvantitatívnu analýzu v koncentračnom rozsahu od ca 0,01 % do ca 20 %, jednak kvantitatívnu analýzu s priemernou reprodukovateľnosťou ca  $\pm 15\%$ . Podstatou metódy je modifikácia Seidelovho — Eichhoffovho izomelánového postupu [2].

### Experimentálna časť

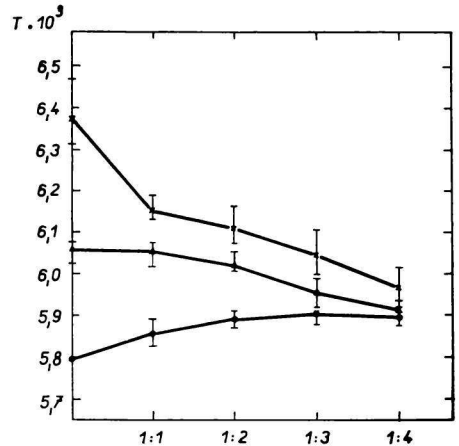
V rámci experimentálnych prác sa na rozdiel od doterajšej praxe univerzálnych metód nahradila metóda budenia vzorky v kráteri elektródy alebo metóda priameho budenia vzorky vylišovanej do tvaru briquetky kontinuálnou metódou tzv. presýpky podľa J. Czarkowa [3]. Prednosťou tohto spôsobu budenia je, že k vyparovaniu dochádza bezprostredne počas pádu materiálu vo výbojovom priestore, čím sa prakticky vylúčia komplikujúce faktory vyvolané frakčnou destiláciou. Na potlačenie kolísania teploty vplyvom rozdielnych matrix sa použil uhlíčitán lítny ako spektrochemický pufer. Pomer vzorky k pufru a grafitu 1 : 4 20 sa vopred experimentálne odskúšal na priebehu tzv. teplotných indexov (obr. 1). Tento index, ktorý je tvorený logaritmom pomeru intenzít jednej vanádovej iónovej čiary a druhej atómovej, závisí od teploty a tlaku elektrónov. Za optimálny pomer sa považovalo riedenie, pri ktorom teplotné indexy troch modelových matrix (uhlíčitánu draselného, vápenatého a zinočnatého) sa v rámci meracích chýb zjednotili. Merania sa v niektorých prípadoch doplnili stanovením teploty plazmy z pomeru intenzít zinkových čiar [4] (obr. 2). Všeobecné a budiace podmienky uvádzame v tab. 1.

Pri stanovení tzv. izomelánových koncentračných indexov sa pracovalo s umelými štandardmi, ktoré sa pripravili homogenizovaním zmesi kysličníkov Al, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, Si, Sn a Ti. Odstupňovaná zmes kysličníkov sa primiešala do uvedených troch matrix. Tým bolo možné súčasne overiť aj to, do akej miery a pri ktorých prvkoch sa prejaví matrix efekt. Koncentračný rozsah primiešaných kysličníkov pokryl oblasť



Obr. 1. Priebeh zmeny tzv. teplotného indexu modelových matrix pufrovaných uhlíčitanom lítnym a grafitom.

○ uhlíčitan draselný; ▲ uhlíčitan vápenatý; × uhlíčitan zinočnatý.



Obr. 2. Teploty oblúka vynesené oproti pomeru matrix : uhlíčitan lítny.

● uhlíčitan draselný; ▲ uhlíčitan vápenatý; × kysličník kremičitý.

Tabuľka 1

Podmienky budenia

A. Všeobecné optické údaje

spektrograf  
druh zobrazenia  
vymedzovacia clona  
šírka štrbiny  
elektrodový materiál

nosná elektróda

protielektróda  
medzielektródová vzdialenosť  
druh emulzie  
vývojka

PGS-2,  $m = 2$ , jednoduchý prechod  
trojšošovkové s medzizobrazením  
3 mm

0,040 mm

elektrolytická meď, elektródy upevnené  
v špeciálnom držiaku s vodným chladením  
presypová elektróda podľa J. Czakowa,  
 $\varnothing$  6 mm s 5 otvormi o  $\varnothing$  1,1 mm, dĺžka  
elektródy 60 mm

medená valcovitá,  $\varnothing$  6 mm, dĺžka 60 mm  
4 mm

ORWO, WU-3

ORWO, MH-28, riedená 1 : 4, 4 min.  
pri 20 °C

B. Budiace parametre

druh budenia

budiaci zdroj  
sieťové napätie  
efektívna intenzita  
fáza zapalovania  
počet zápalov

prerušovaný oblúk striedavého prúdu  
s vysokofrekvenčným zapalovaním

BIG 100

220 V

5 A

$\lambda/4$

10 za sekundu

Tabuľka 2

Parametre získané štatistickým vyhodnotením rozptylových diagramov

Parameter Prvok	$w_{ort}$	$w_a$		$\varphi \cdot 10^{-1}$	$\rho \cdot 10^{-1}$	$s_{AY} \cdot 10^{-1}$	$\frac{s_c}{c} [\%]$
Mg	0,85	1,27	0,69	1,05	1,33	0,37	5,02
Mn	0,86	0,72	1,14	0,65	1,06	0,28	2,95
Pb	0,87	1,01	0,86	0,88	1,20	0,32	3,09
Sn	0,84	1,08	0,79	0,90	1,22	0,36	4,64
Si	0,81	1,61	0,55	1,20	1,50	0,44	8,53
Fe	0,92	1,08	0,86	0,99	1,26	0,26	3,17
Cr	0,87	1,16	0,78	0,99	1,28	0,33	4,76
Al	0,88	1,56	0,59	1,32	1,53	0,35	5,99
Mo	0,90	1,07	0,85	0,96	1,24	0,28	3,89
Ti	0,78	1,36	0,61	0,99	1,33	0,46	7,36

od 24 % do 0,025 % pri Al, Fe a Mg a od 2,5 % do 0,025 % pri ostatných prvkoch. Vhodnosť výberu analytických dvojíc spektrálnych čiar sa overila rozptylovými diagramami [5] a ich štatistickým vyhodnotením (tab. 2).

### Diskusia

Pôvodný postup pri izomelánovom vyhodnutí [2] vyžadoval na stanovenie analytickej koncentrácie zmerať sčernanie v priemere 4 až 6 spektrálnych čiar pri stanovovanom prvku a navyše ešte i čiary vnútorného štandardu. V prípade 10 stanovovaných prvkov predstavuje toto zmeranie sčernania asi 50 čiar. Modifikácia izomelánovej metódy spočíva v obrátení pomeru, t. j. pri vnútornom štandarde zmeranie 6 čiar a pri jednotlivých stanovovaných prvkoch po jednej čiare. Úhrne treba teda pri modifikácii zmerať ca 15 čiar.

Nové koncentračné indexy sa stanovili nasledujúcim postupom: Spektrá modelových zmesí s pridanými kyslíčkmi sa za uvedených budiacich podmienok nasnímkovali cez šesťstupňový platinový filter. Namiesto tohto filtra možno použiť aj trojstupňový alebo deväťstupňový platinový filter. Sčernanie čiary vnútorného štandardu Ni I 305,08 nm sa zmeralo vo všetkých stupňoch, sčernania čiar stanovovaných prvkov pridaných do matrix iba v prvom stupni. Tým je možné pre každý stanovovaný prvok získať šesť koncentračných izomelánových indexov, resp. tri alebo deväť, ak sa použijú príslušné filtre. Izomelánový index udáva koncentráciu  $c_i$ , pri ktorej je splnená rovnosť  $Y_a = Y_{st}$ . Ďalej sa postupuje takto: Sčernaniu prvého stupňa treba prisúdiť hodnotu  $Y = 2,00$ , druhému  $Y = 1,62$ , tretiemu  $Y = 1,27$  atď., to znamená, že sčernaniu každého stupňa sa prisudzuje hodnota logaritmu jeho transparenencie. Z týchto dvojíc údajov sa konštruuje konvenčná charakteristická krivka sčernania, z ktorej sa potom pre jednotlivé sčernania čiar stanovovaných prvkov, meraných v prvom stupni, odčítajú ich hodnoty  $Y_a$ . Expozičná doba je s koncentráciou v súlade do tej miery, že sa pre hornú hranicu koncentračného rozsahu, ako aj pre čiary vnútorného štandardu dosahuje spravidla

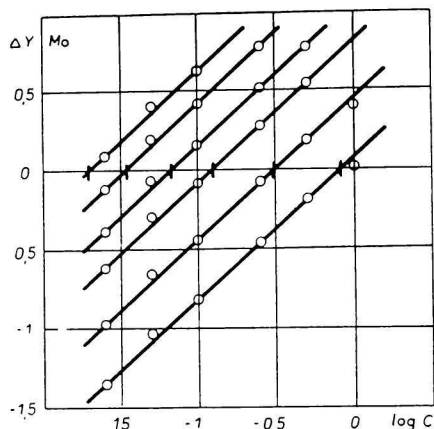
Tabuľka 3  
Izomelánové koncentrácie

Kyslíčnik	$\lambda$ [nm]	Číslo izom.	Koncentrácia %	Kyslíčnik	$\lambda$ [nm]	Číslo izom.	Koncentrácia %
MnO <sub>2</sub>	279,83	1	— **	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	302,11	1	— **
		2	0,46—0,57			2	1,68—2,11
		3	0,124			3	0,605
		4	0,050			4	0,310
		5	0,023			5	0,143
		6	0,008*			6	0,080
MgO	280,27	1	— **	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	302,16	1	1,46—2,24
		2	0,570			2	0,554
		3	0,217			3	0,222
		4	0,113			4	0,123
		5	0,052			5	0,062
		6	0,029*			6	0,037
PbO	283,31	1	— **	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	308,21	1	— **
		2	0,71—0,72			2	0,84—0,93
		3	0,197			3	0,317
		4	0,084			4	0,164
		5	0,033			5	0,079
		6	0,015*			6	0,045*
SnO <sub>2</sub>	284,00	1	— **	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	257,51	1	— **
		2	0,838			2	40,700
		3	0,315			3	8,500
		4	0,165			4	3,020
		5	0,077			5	—
		6	— *			6	—
SiO <sub>2</sub>	288,16	1	— **	MoO <sub>3</sub>	317,03	1	0,823
		2	2,35—3,83			2	0,308
		3	1,070			3	0,123
		4	0,636			4	0,067
		5	0,351			5	0,034
		6	0,222*			6	0,020*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	297,01	1	32,400	TiO <sub>2</sub>	319,99	1	1,54—1,76
		2	8,870			2	0,638
		3	2,63			3	0,281
		4	1,200			4	0,164
		5	—			5	0,089
		6	—			6	0,056

Poznámka: \* Hodnoty ležia pod hranicou stanoviteľnosti.

\*\* Pre samoabsorpciu nemerateľné.

sčernanie nie vyššie než 1,40 až 1,60. Zo stanovených hodnôt  $Y_a$  a  $Y_{st}$  sa vytvoria rozdiely  $\Delta Y = Y_a - Y_{st}$ . Hodnoty  $\Delta Y$  sa vypočítajú pre všetky koncentrácie modelových zmesí a výsledky sa zostavia do tabuliek, resp. sa použijú na konštrukciu analytických kriviek znázorňujúcich funkčný vzťah  $\Delta Y = f(\log c)$  (obr. 3). Z bodov, kde hodnota  $\Delta Y = 0$  pretína analytické krivky, spustia sa na koncentračnú os kolmice a odčítajú sa hodnoty  $\log c_i$ , pretože pre túto hodnotu platí rovnosť  $Y_a = Y_{st}$ .



Obr. 3. Pracovné krivky na odčítanie izomelánových koncentrácií ( $\Delta Y_I - \Delta Y_{VI}$  oproti  $\log c$ ).

Podľa toho, v ktorom stupni stupňového filtra sa dosiahne rovnosť  $Y_a = Y_{st}$ , hovorí sa o prvej, druhej atď. izomelánovej koncentrácii. Hodnoty takto získaných izomelánových koncentrácií sú v tab. 3 a možno ich použiť na rýchlu semikvantitatívnu informatívnu analýzu. Nedostatkou takéhoto postupu je, že zmeraná hodnota  $Y_a$  sa v skutočnosti úplne nezhoduje s nejakou hodnotou  $Y_{st}$ , ale leží len v tesnej blízkosti. Pre túto príčinu je použitie trojstupňového platinového filtra menej

Tabuľka 4

Rovnice na výpočet  $\log c$  a hodnoty hranice stanoviteľnosti

Kyslíčnik	Čiara $\lambda$ [nm]	Rovnica $\log c = a' + b' Y_a$		Hranica stanoviteľnosti %
		$a'$	$b'$	
MnO <sub>2</sub>	279,83	-3,01	1,64	0,009
MgO	280,27	-2,20	1,20	0,035
PbO	283,31	-2,68	1,56	0,021
SnO <sub>2</sub>	284,00	-2,00	1,19	0,058
SiO <sub>2</sub>	288,16	-1,20	0,97	0,247
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	302,11	-1,78	1,23	0,075
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	297,01	-1,48	1,49	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	302,16	-2,05	1,11	0,025
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	308,21	-2,02	1,20	0,048
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	257,51	-1,48	1,89	—
MoO <sub>3</sub>	317,03	-2,33	1,12	0,021
TiO <sub>2</sub>	319,99	-1,816	0,00	0,037

odporúčateľné, lebo pri tomto filtri sú už diferencie medzi jednotlivými stupňami (100, 50, 10 %) značne výrazné a tým znižujú presnosť vyhodnotenia.

Problém vyhodnotenia možno riešiť nielen graficky, ale aj tabelárne alebo výpočtovo. Z tohto dôvodu sa na výpočet hodnôt  $\log c_x$  stanovili rovnice, ako ich uvádza tab. 4. Keďže horná koncentračná hranica izomelánovej metódy sa vopred vymedzila, bolo nevyhnutné stanoviť aj dolnú hranicu. Táto sa podľa H. Kaisera [6] vypočítala z výsledkov štatistickou metódou (tab. 4). Namiesto slepých pokusov sa však rozptyl stanovil v tesnej blízkosti meranej spektrálnej čiary a pre hodnotu hranice dokázateľnosti sa použila trojnásobná hodnota smerodajnej odchýlky fluktuácie pozadia. Výpočty sa vzťahujú na matrix uhličitanu vápenatého, pretože tento bol spektrálne čistý.

Modifikácia izomelánovej metódy sa overila analýzou vápenca, čadiča, žuly a bridlice, ktoré sú štandardmi Ústredného geologického ústavu Nemeckej akadémie vied v Berlíne. Výsledky a reprodukovateľnosť niektorých stanovení uvádzame v tab. 5.

Pri porovnaní intenzitných pomerov stanovovaných prvkov v umelých štandardoch s rozdielnymi matrix sa vyskytli niektoré rozdiely. Tieto rozdiely sú zapríčinené nedokonalým výberom vnútorného štandardu, čo však pri použití jednej čiary

Tabuľka 5

Výsledky spektrochemickej a chemickej analýzy štandardov

Štandard	Kyslíčnik		Fe vyjadrené ako Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	TiO <sub>2</sub>					
vápenec	sp. a.	0,145 ± 0,07	0,98 ± 0,045	0,17 ± 0,046	0,77 ± 0,076	2,55 ± 0,18
	ch. a.	0,14 ± 0,033	0,99 ± 0,18	0,09 ± 0,02	0,75 ± 0,24	2,39 ± 0,28
žula	sp. a.	0,21 ± 0,035	1,93 ± 0,11	0,06 ± 0,02	0,44 ± 0,05	12,90 ± 0,55
	ch. a.	0,22 ± 0,05	2,11 ± 0,23	0,05 ± 0,017	0,43 ± 0,21	13,71 ± 0,36
čadič	sp. a.	0,99 ± 0,045	9,35 ± 0,40	0,20 ± 0,04	7,05 ± 0,32	15,20 ± 0,52
	ch. a.	1,15 ± 0,26	9,73 ± 0,31	0,15 ± 0,02	7,48 ± 0,27	16,46 ± 0,49
bridlica	sp. a.	0,935 ± 0,05	6,25 ± 0,36	0,065 ± 0,015	1,84 ± 0,15	19,75 ± 0,65
	ch. a.	0,94 ± 0,09	6,93 ± 0,27	0,05 ± 0,016	1,97 ± 0,26	20,88 ± 0,52

Poznámka: Údaje chemických analýz a ich reprodukovateľnosť sú z práce H. Grassmanna [7].

vnútorného štandardu pre desať tak rozdielnych prvkov je úloha ťažká, a ak sa má splniť požiadavka rýchlejšej metódy, musí to ísť čiastočne na úkor jej presnosti.

Koncentračný rozsah metódy možno rozšíriť smerom k nižším koncentráciám, a to znížením riedenia uhlíkom tak, aby sa koncentrácia lítia zachovala, t. j. riedením v pomere 1 : 2 · 10, ako aj rozšírením tejto metódy pre ďalšie prvky.

## МОДИФИКАЦИЯ СПЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗОМЕЛАНОВОГО МЕТОДА

Ж. Рыбарова

Кафедра химических основ металлургии Металлургического факультета  
Политехнического института, Кошице

В работе обсуждается возможность существенного сокращения анализа спектрохимическим изомелановым методом. Предложенное изменение состоит в том, что из линий внутреннего стандарта строится характеристическая кривая, которая калибруется по принципу изомеланового хода определения. Метод проверялся анализом известняка, базальта, гранита и сланца.

*Перевела Т. Диллингерова*

## MODIFICATION OF SPECTROCHEMICAL ISOMELANIC METHOD

Ž. Rybárová

Department of Chemical Principles of Metallurgy,  
Faculty of Metallurgy, Technical University, Košice

The possibility of considerable shortening of the evaluation process of the spectrochemical isomelanic method is discussed. According to the suggested modification of the method, the characteristic curve constructed with the aid of the internal standard lines is calibrated by the isomelanic procedure. By this method the analyses of basalt, granite and slate were performed.

*Translated by V. Šašková*

## LITERATÚRA

1. Kemp N., *Belg. Chem. Ind.* **23**, 615 (1958).
2. Seidel W., Eichhoff H. J., *Spectrochim. Acta* **1957**, 409.
3. Czakow J., *Chemia Analityczna* **5**, 35 (1960).
4. Ornstein L. S., Brinkmann H., *Physica* **1**, 797 (1934).
5. Holdt G., *Appl. Spectroscopy* **16**, 96 (1962).
6. Kaiser H., *Z. anal. Chem.* **209**, 1 (1965).
7. Grassmann H., *Z. angew. Geol.* **12**, 7 (1966).

Do redakcie došlo 23. 10. 1967

*Adresa autorky:*

*Žofia Rybárová, Katedra chemických základov hutníctva Hutníckej fakulty VŠT, Košice, Švermova 5.*