

# Die Untergrundkorrektur in der Emissionsspektrochemie. I. Untersuchung der Korrelation zwischen den Spektrallinien und deren Untergrund

E. KRAKOVSKÁ und M. MATHERNY

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

Eingegangen am 13. November 1974

Die Bedeutung der Untergrundkorrektur in der Emissionsspektrochemie wurde ausführlich diskutiert. Die Möglichkeit der Festlegung einer optimalen Entfernung zwischen der analytischen Linie und der Untergrundmeßposition anhand statistischer Berechnungen wurde studiert.

The background correction in the emission spectrochemistry is discussed. The possibility of finding the optimal distance between the analytical line and the background measuring position on the basis of statistical calculations is investigated.

Die Notwendigkeit der Einführung der Korrektur der Spektrallinienintensität auf die Intensität des Untergrundes — die Untergrundkorrektur — ist durch die Tatsache gegeben, daß sich bei allen bekannten Anregungsarten der Emissionsspektren die Spektrallinien zwangsläufig auf einem Untergrundintensitätsniveau befinden. Im Idealfall ist dieses Niveau auf beiden Seiten der Spektrallinie gleich homogen und besitzt einen einheitlichen kontinuierlichen und regressionsfreien Charakter. Der Idealfall ist aber meist nur in einem eng begrenzten Spektralgebiet vorhanden. Dieses Kontinuum wird aber oft durch unterschiedliche, komplizierend wirkende Erscheinungen gestört. In erster Reihe können sich die Spektrallinien anderer Elemente auswirken, die letzten Endes zu einer Linienkoinzidenz führen können. Neben den Spektrallinien der angeregten Elemente bilden sich aber bei dem Anregungsprozeß auch Bandenspektren. Diese befinden sich, abhängig von der reziproken Dispersion des angewandten Spektrographen, in einem mehr oder weniger aufgelösten Zustand und dadurch bilden sie die Struktur des Untergrundes.

Im Gegensatz zu diesem Untergrund mit einer systematischen Struktur steht der „reine“ (statistische) Untergrund, welcher, neben anderen Faktoren, durch die Elektronenbremsstrahlung bedingt ist [1, 2]. Diese Untergrundintensität enthält aber auch den Anteil, der durch den „Schleier“ und die „Körnigkeit“ der angewandten Spektralemulsion hervorgerufen ist. Die funktionelle Änderung der Untergrundintensität in Abhängigkeit von der Anregung ist weitgehend ungeklärt, aber daß die Spektrallinien ihre Intensität meistens anders wie der Untergrund ändern [3], ist schon erwiesen.

Die entscheidende und leider bis jetzt noch ungenügend beantwortete Frage der Untergrundkorrektur ist die Wahl des Punktes, wo der Untergrund an der Photoplatte gemessen werden soll. In der Literatur findet man meistens nur verschleierte Empfehlungen qualitativer Bedeutung, daß der  $S_v$ -Wert „möglichst in unmittelbarer Nähe“ der zu korrigierenden Spektrallinie gemessen werden soll. Deshalb

wird vorzugsweise diese Frage aufgrund experimenteller Untersuchungen zur Erörterung kommen.

### Theoretischer Teil\*

Vom mathematischen Standpunkt aus gesehen, setzt die diskutierte Untergrundkorrektur eine Reihe folgender Operationen voraus. Zunächst wurde der Schwärzungswert der Spektrallinie  $S_{L+U}$ , die auch die Untergrundintensität beinhaltet, und danach der eigentliche Untergrundschwärzungswert  $S_U$  mikrophotometrisch gemessen. Weiter ist es notwendig diese Werte durch eine beliebige Methode in die  $Y_{L+U}$ -

Tabelle 1

#### Experimentelle Bedingungen

##### A. Allgemeine und optische Angaben

Spektrograph	Gitterspektrograph PGS-2; einfacher Durchgang, $m = 3$
Dispersion	2,46 Å mm <sup>-1</sup>
Wellenlängenbereich	von 275 bis 330 nm
Abbildungsart	dreilinsig mit Zwischenabbildung
Abbildungsblende	3,20 mm
Spaltbreite	0,06 mm
Elektrodenmaterial	Graphit, VEB Elektrokarbon, Topoľčany, Tschechoslowakei
Trägerelektrode	SU-304
Gegenelektrode	SU-201
Verdünnungsmittel	Graphitpulver SU-602
Elektrodenabstand	4,0 mm
Emulsion	ORWO, WU-3
Entwickler	ORWO, F-43; 10 Minuten bei 20°C

##### B. Anregungsangaben

Anregungsart	elektronisch gesteuerter Abreißbogen
Anregungsquelle	Generator BIG-100
Primärspannung	220 V
Primärintensität	7,2 A
Polarität	±
Zündungspunkt	$\lambda/4$
Zündungszahl	100 s <sup>-1</sup>
Expositionszeit	60 s
Konzentration der analytischen Elemente	3 · 10 <sup>-3</sup> %

Tabelle 2

#### Angewendete Spektrallinien und deren Parameter

Element	Wellenlänge $\lambda$ [nm]	Intensität im Cu-Bogen	Ionisationsspannung [eV]	Anregungsspannung [eV]
Co I	306,44	35	7,88	4,15
Cr I	298,08	360	6,76	5,13
Fe I	305,91	100	7,86	4,11
Ni I	305,68	280	7,63	4,09
V I	318,40	700	6,74	3,94

\* Die angewendeten Symbole sind auf Seite 183 ausführlich erläutert.

resp.  $Y_U$ -Werte umzutransformieren. Letztens müssen diese  $Y$ -Werte in die entsprechenden Intensitätswerte  $I_{L+U}$  und  $I_U$  umgesetzt werden. Die eigentliche Untergrundkorrektur schildern die Gln. (1) und (2).

$$I_L = I_{L+U} - I_U, \quad (1)$$

$$Y_L = \log I_L = \log \{I_{L+U} - I_U\}. \quad (2)$$

Für diese Operation [4] wurden schon längst spezielle Tabellen [5], monothematische Auswertungsanaloge [6], Auswertungsbretter [7, 8] sowie Rechenprogramme [9] ausgearbeitet.

Die Frage der Möglichkeit der Festlegung einer optimalen Entfernung zwischen der analytischen Linie und dem Punkt, wo die Untergrundintensität festgestellt werden soll, wurde anhand statistischer Berechnungen studiert. Namentlich wurde die Korrelationsanalyse angewendet, u. zw. im Sinne der Empfehlung von *Holdt* und *Strasheim* [10]. Man ist dabei von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Parameter der Streudiagramme durch die Entfernung zwischen der Spektrallinie und des  $S_U$ -Meßpunktes beeinflusst werden.

### Experimenteller Teil

Die experimentellen Untersuchungen wurden vorzugsweise auf einer Graphit-Modellmatrix mit 2,5%  $K_2CO_3$ -Zugabe durchgeführt. Die Co-, Cr-, Ni-, Fe- und V-Spurenelemente wurden zu dieser Grundmatrix in Oxidform beigemischt. Die allgemeinen, optischen und Anregungsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Tabelle 2 enthält die maßgebenden Parameter, laut Literaturangabe [11], der angewendeten Spektrallinien.

Tabelle 3

Testprüfungen der Streudiagrammparameter der  $\{Y_{Co}; Y_U\}$ -Matrix

Entfernung von der Co-Linie [nm]	$t_{r=0}$ $\alpha = 0,001$	$t_{s_{Y_X} = s_{Y_U}}$ $\alpha = 0,01$	$t_{w_X = w_U}$ $\alpha = 0,01$	$t_{s_{\Delta Y} = s_{Y_X}}$ $\alpha = 0,01$
0,032	—	+	+	+
0,039	+			
0,045	+			
0,052	+			
0,059	+			
0,066	—	+	+	+
0,073	—	+	+	+
0,080	+			
0,086	+			
0,093	+			
0,104	—	+	+	+
0,116	—	+	—	+
0,127	+			
0,138	—	+	+	+
0,150	—	+	—	+
0,161	+			
0,172	—	+	+	+
0,184	—	+	+	+
0,195	—	+	+	+
0,206	—	+	—	+

Letztlich enthalten die Tabellen 3 und 4 die Ergebnisse der Auswertung der Streudiagramme. Für die Auswertung wurden die früher entworfenen Rechenprogramme [9] angewendet, u. zw. für die Auswertung der Streudiagramme das Programm SD-LM-69 und für die Schwärzungstransformation das Programm ST-FL-71. Die Transformationskonstante  $k$  der  $l$ -Transformation [12] und der  $\gamma$ -Wert wurden unter Anwendung des Optimalisierungsprogrammes GAMA/KA-LM-70 berechnet.

Tabelle 4

Testprüfungen der Streudiagrammparameter der  $\{Y_{Fe}; Y_U\}$ -Matrix

Entfernung von der Fe-Linie [nm]	$t_{r=0}$ $\alpha = 0,001$	$t_{s_{YX} - s_{YU}}$ $\alpha = 0,01$	$t_{w_X - w_U}$ $\alpha = 0,01$	$t_{s_{\Delta Y} - s_{YX}}$ $\alpha = 0,01$
0,023	—	+	—	+
0,030	—	+	+	+
0,036	—	+	+	+
0,043	—	+	+	+
0,050	—	+	+	+
0,057	—	+	+	+
0,064	+			
0,070	—	+	+	+
0,077	—	+	+	+
0,084	—	+	—	+
0,096	—	+	+	+
0,107	—	+	+	+
0,118	+			
0,129	—	+	+	+
0,140	—	+	+	+
0,152	—	+	+	+
0,163	—	+	+	+
0,175	—	+	+	+
0,186	—	+	+	+
0,196	—	+	—	+
0,206	—	+	—	+

Für die Berechnung und Auswertung der Streudiagrammparameter wurde die Modellmatrix im Wechselstromabreißbogen 35mal abgebrannt. In allen Spektren wurde neben den angegebenen analytischen Linien in 20 Positionen auch die Untergrundschwärzung gemessen. Die  $S_{X,L+U_i}$ -Werte und die  $S_{X,U_i}$ -Werte wurden in die  $Y$ -Werte umgerechnet. Weiter wurden, getrennt für alle analytische Elemente, die Werte der Streudiagrammparameter von den Matrizen  $\{Y_{X,L+U_i}; Y_{X,U_i}\}$  berechnet.

### Diskussion

Auf Abb. 1 ist der untersuchte Spektralbereich in der Umgebung der Fe 305,91 und Co 306,44 Linien veranschaulicht. Der Verlauf der Werte der Korrelationskoeffizienten in Abhängigkeit von der Entfernung ist auf den Abb. 2 und 3 veranschaulicht, da diese zwei Fälle typische Grenzfälle darstellen. Die erhaltenen Werte der Korrelationskoeffizienten für die Kombination  $\{Y_{Co}; Y_U\}$  beweisen ganz überzeugend, daß die Korrelation zwischen der Co-Linie und den einzelnen  $Y_U$ -Untergrundpositionen entweder ganz mäßig ist, oder aber mit Null signifikant übereinstimmt (Abb. 2). Die Werte für die  $\{Y_{Fe}; Y_U\}$ -Kombinationen besitzen einen der  $\{Y_{Co}; Y_U\}$ -Matrix ähnlichen Verlauf, nur die  $r$ -Werte liegen im Durchschnitt

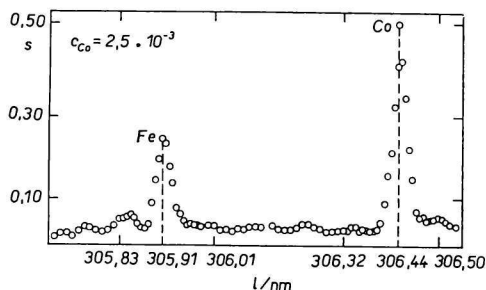


Abb. 1. Veranschaulichung des Verlaufes der Schwärzungswerte in der Umgebung der Co- und Fe-Linien.

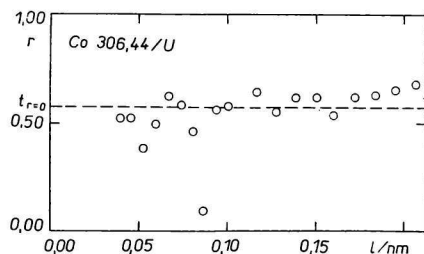


Abb. 2. Verlauf der Werte der Korrelationskoeffizienten in Abhängigkeit von der Entfernung des Meßpunktes der Untergrundschwärzung von der Co-Linie.

höher (Abb. 3). Aber auch diese Werte können keine regelmäßigen Änderungen der Korrelation in Abhängigkeit von der Entfernung von der analytischen Linie nachweisen. Der Verlauf der Werte der orthogonalen Regressionskoeffizienten (Abb. 4 und 5) kann ebenso keine regelmäßige Änderungen bestätigen.

Die statistischen Testprüfungen der Hypothesen  $s_{Y_X} = s_{Y_U}$  und  $w_X = w_U$  haben zwar meistens den signifikant ähnlichen Streuungscharakter der  $Y_{X,L+U}$ - und  $Y_{X,U}$ -Werte bestätigt, aber der weitere Test der Hypothese  $s_{\Delta Y} = s_{Y_X}$  hat in keinem Fall das gewünschte Ergebnis  $s_{\Delta Y} < s_{Y_X}$  geliefert (Tabelle 3 und 4). Da soll erwähnt werden, daß auch andere Forscher [13] ohne der Anwendung der Streudiagrammtechnik, zu der Folgerung gekommen sind, daß die Anwendung des Untergrundes anstatt einer Linienintensität unter den gegebenen Bedingungen die relative Präzision nicht verbessert. Zu den Testprüfungen (Tabelle 3 und 4) soll bemerkt werden, daß in Fällen, wo die signifikante Übereinstimmung der Korrelationskoeffizienten mit Null bestätigt wurde, die weiteren Testprüfungen aus prinzipiellen Gründen weggelassen wurden.

Die Ergebnisse der Auswertung von Streudiagrammen von anderen angegebenen Elementen haben im Vergleich zu den  $\{Y_{Co}; Y_U\}$ - und  $\{Y_{Fe}; Y_U\}$ -Matrizen nur unbedeutend veränderte Resultate geliefert.

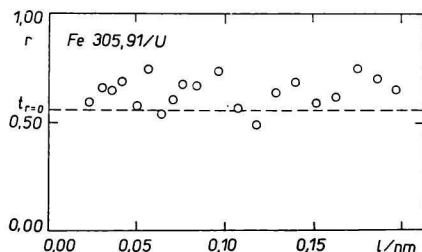


Abb. 3. Verlauf der Werte der Korrelationskoeffizienten in Abhängigkeit von der Entfernung des Meßpunktes der Untergrundschwärzung von der Fe-Linie.

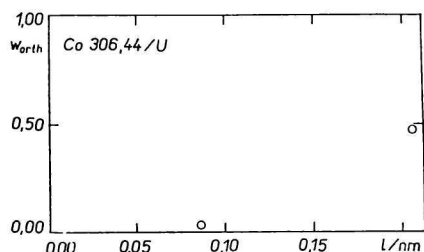


Abb. 4. Verlauf der Werte der orthogonalen Regressionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Entfernung des Meßpunktes der Untergrundschwärzung von der Co-Linie.

Aufgrund dieser Endergebnisse kann man die Schlußfolgerung ziehen, daß bei einem gleichmäßigen Untergrund, der frei von systematischer Struktur und Regression ist, die Entfernung zwischen der analytischen Linie und dem Meßpunkte, wo die Untergrundschwärzung gemessen wurde, keine Bedeutung besitzt. Es ist sogar wünschenswert die Untergrundschwärzung so weit von der Linie zu messen, daß bei allen analytischen Linien eine evtl. Linienverbreiterung das Meßergebnis nicht beeinflussen kann. Bei den Spektren, die eine systematische Untergrundstruktur besitzen ist die Lage aber weit komplizierter. Hier ist zunächst diese Struktur aufzudecken. Dies kann ausschließlich auf experimentellem Wege durchgeführt werden. Zu dieser Aufklärung eignet sich besonders die von *Plško* [14] entworfene Methode der Addition von mehreren Spektren von derselben Matrix. Bei der Wahl der Entfernung von der analytischen Linie für den Meßpunkt der Untergrundschwärzung  $S_U$  können nur solche Positionen in Frage kommen, wo keine Linie oder Bandenstruktur vorhanden ist. Auf Abb. 6 ist so ein Ergebnis der Addition von 35 Spektren veranschaulicht. Es ist ersichtlich, daß zwischen den Co- und Fe-Linien keine systematische Untergrundstruktur nachweisbar ist.

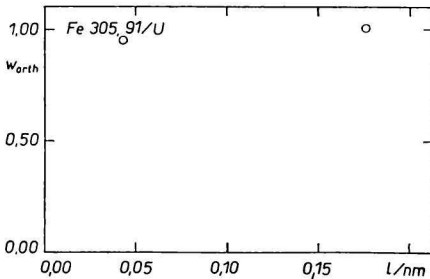


Abb. 5. Verlauf der Werte der orthogonalen Regressionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Entfernung des Meßpunktes der Untergrundschwärzung von der Fe-Linie.

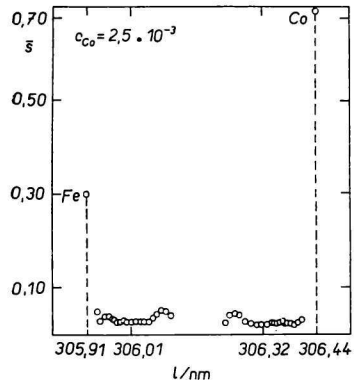


Abb. 6. Verlauf der durchschnittlichen Schwärzungswerte in der Umgebung der Co- und Fe-Linien, die durch Addition von 30 Spektren zustande gekommen sind.

Falls die Spektrallinien auf einem Kontinuum liegen, welches aber eine lineare Regression aufweist, ist es zweckmäßig den wahren Untergrundwert durch eine Rechnung zu ermitteln, ähnlich wie es *Rišová* und *Plško* [15] bei der Berechnung der Nachweisgrenzwerte empfehlen. Selbstverständlich muß man die gemessenen Schwärzungswerte bei diesem Rechengang zuerst in die Intensitätswerte umsetzen, und nur dann ist es erlaubt, die Regressionsanalyse durchzuführen. Da aber solche Operationen ausschließlich mit Rechenanlagen durchgeführt werden, bedeutet so eine Teiloperation keinen Zeitaufwand.

### Schlußfolgerung

Die Festlegung einer optimalen Entfernung zwischen der analytischen Linie und dem Meßpunkt, an welchem die Untergrundschwärzung gemessen werden soll, ist

aufgrund statistischer Verfahren nicht möglich. Zwischen der Linienintensität und der Untergrundintensität besteht entweder keine, oder aber nur eine mäßige Korrelation. Deshalb ist die Wahl des Meßpunktes, wo die Untergrundschwärzung bestimmt werden soll, immer von neuem eine Sache der experimentellen Untersuchung, die ganz individuell von Fall zu Fall ausgeht.

Diese Frage ist bei Spektren mit einer systematischen Untergrundstruktur besonders wichtig, da eine falsch gewählte Meßposition alle weiteren Auswertungen und dadurch auch die Endresultate verstellen kann, was letzten Endes zu einem systematischen Fehler führen kann.

### Symbole

$I$	Intensität der Spektrallinie oder des Untergrundes
$Y = \log I$	
$S$	gemessener Schwärzungswert
$s$	Standardabweichungswert
$r$	Korrelationskoeffizient
$w_{\text{orth}}$	orthogonaler Regressionskoeffizient
$w_X$	Regressionskoeffizient der $Y_X$ -Werte
$w_U$	Regressionskoeffizient der $Y_U$ -Werte

### Subskripten

$X$	bezeichnet eine analytische Linie oder ihren Untergrund
$L+U$	bezeichnet eine Summe von Linienintensität gemeinsam deren Untergrundintensität
$U$	bezeichnet den Untergrund
$i$	bezeichnet eine Reihenfolge, $i = 1 \rightarrow n$
$\alpha$	Signifikanzniveau

### Literatur

1. Finkelburg, W. und Peters, T., *Handbuch der Physik*, Vol. 28. Springer-Verlag, Berlin 1957.
2. Bötlicher, W., Roder, O. und Woig, K. H., *Z. Astrophys.* **55**, 38 (1962).
3. Pierce, W. C. und Nachtrieb, N. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **17**, 41 (1940).
4. Kaiser, H., *Spectrochim. Acta* **3**, 297 (1947).
5. Honnerjäger-Sohn, H. und Kaiser, H., *Spectrochim. Acta* **2**, 393 (1944).
6. Török, T., *Proceedings VIth Coll. Spectrosc. Internat.*, S. 420. Amsterdam 1956.
7. Török, T., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **10**, 357 (1957).
8. Kaiser, H., *Spectrochim. Acta* **4**, 351 (1950).
9. Matherny, M., *Acta Geol.-Geograph. Univ. Comenianae, Geologica*, im Druck.
10. Holdt, G. und Strasheim, A., *Appl. Spectrosc.* **14**, 64 (1960).
11. Sidel', A. N., Prokofiev, V. K., Raiskii, S. M., Slavnyi, V. A. und Shreider, E. Ya., *Tablicy spektral'nykh linij.* (Tabellen der Spektrallinien.) Nauka, Moskau 1969.
12. Török, T. und Zimmer, K., *Quantitative Evaluation of Spectrograms by Means of l-Transformation.* Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
13. Frank, P., Hahn-Weinheimer, P. und Markl, G., *Appl. Spectrosc.* **25**, 529 (1971).
14. Plško, E., *Z. Anal. Chem.* **225**, 107 (1967).
15. Ríšová, J. und Plško, E., *Chem. Zvesti* **27**, 775 (1973).

Übersetzt von M. Matherny