

DE TOEPASSING VAN DE ADDITIEMETHODE
BIJ DE SPECTROCHEMISCHE BEPALING VAN
SPORENELEMENTEN IN GRONDMONSTERS

*(The application of the addition method for spectrochemical
determination of minor elements in soil samples)*

L. J. B. ZEEGERS

NN08201.262

DE TOEPASSING VAN DE ADDITIEMETHODE
BIJ DE SPECTROCHEMISCHE BEPALING VAN
SPORENELEMENTEN IN GRONDMONSTERS

*(The application of the addition method for spectrochemical
determination of minor elements in soil samples)*

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD
VAN DOCTOR IN DE LANDBOUWKUNDE
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS IR. W. DE JONG,
HOGLERAAR IN DE VEETEELTWETENSCHAP,
TE VERDEDIGEN TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN EEN COMMISSIE UIT DE SENAAAT
VAN DE LANDBOUWHOGESCHOOL TE WAGENINGEN
OP VRIJDAG 9 OKTOBER 1959 TE 16 UUR

DOOR

LEO JOHANNES BAPTIST ZEEGERS

STELLINGEN

1. Het valt te betwijfelen of de quantitative atoomabsorptiespectrografie de voorkeur verdient boven de quantitative emissiespectrografie.
RUSSELL, B. J. c. s., Spectrochimica Acta 1957, 8, 317.
DAVID, D. J., The Analyst 1958, 83, 655.
2. Het bezwaar van MITCHELL tegen de toepasbaarheid van de methode van STETTER en EXLER voor de bepaling van sporenelementen in plantenas, is niet steekhoudend.
STETTER, A. en EXLER, H., Naturwissenschaften 1955, 42, 45.
MITCHELL, R. L., Soil Science 1957, 83, 1.
3. Voor de bepaling van sporenelementen in gewasmonsters is palladium als inwendige standaard te prefereren boven ijzer.
4. In de definitie van OTTO over grondverbetering komt de profielverbetering niet voldoende tot zijn recht.
OTTO, W. M., Proefschrift 1959, 6.
5. Aan grondverbetering van kleigronden wordt te weinig aandacht besteed.
6. De opvatting van OLSON en RHOADES, dat er een sterk verband bestaat tussen de mate van nitrificatie en tarweopbrengst is aanvechtbaar.
OLSON, R. A. en RHOADES, H. F., Nebraska Res. Bull. 1953, 172, 38.
7. Dat bij haver een opbrengstverlies door een tekort aan koper is te verwachten als het koperaspergillusgetal kleiner dan of gelijk is aan 2, is aanvechtbaar.
HENKENS, Ch. H., Versl. Landbouwk. Onderz. 1958, 64. 3.
8. Met behulp van sequente analyse is het mogelijk betrouwbaarheidsintervallen aan te geven.
9. Bij de vorming van de wetenschappelijke onderzoeker aan de Landbouwhogeschool te Wageningen, wordt onvoldoende gewezen op de mogelijkheden, die de nomografie biedt.
10. In verband met de chemische inventarisatie van classificatie eenheden is het gewenst bij de voortschrijdende kartering monsters te verzamelen voor onderzoek op sporenelementen.

Dissertatie L. J. B. Zeegers,
Wageningen, October 1959.

ERRATA

Pag. 18, pag. 100 formule (4):

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{Q_1 \cdot N_1}{Q_2 \cdot N_2} \cdot \exp\left(+\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{kT}\right) \quad (4)$$

Pag. 30, pag. 100 formule (32):

$$A = \log a_1 \cdot a_2^{-\frac{m}{m+n}} \dots \quad (32)$$

Pag. 32, regel 18 v. o. :

in een monster, waaraan

Pag. 51, pag. 104 formule (91):

$$t(F(x + na)) = {}^{10}\exp F(x + na) \quad (91)$$

Pag. 55, formule (100):

$$n \log 2 = m \{F(X) - F((1/2)^n X)\} \quad (100)$$

Pag. 87, regel 5 v. o. :

$$(A = \log a_1 \cdot a_2^{-M} ; a_2^{-M} \dots)$$

Pag. 87, regel 3 v. o. :

de constante a_2^{-M}

Pag. 99, regel 12 v. o. :

The relative density $z(c_1, c_2) \dots$

Pag. 102, formule (69):

$$z(c_1, c_1) = (\beta_1 + \beta_2) c_1 + \delta \quad (69)$$

Pag. 103, regel 17 v. o. :

..... is $d(c_2, c_2^*)$.

Pag. 107, regel 18 v. o. :

..... it is possible to estimate $x|\varphi(c_2)$

VOORWOORD

Bij het verschijnen van dit proefschrift maak ik gaarne van de gelegenheid gebruik mijn dank te betuigen aan allen, die een bijdrage hebben geleverd tot mijn wetenschappelijke vorming.

Hooggeleerde SCHUFFELEN, hooggeachte promotor, de omstandigheden, waaronder U mij in de gelegenheid heeft gesteld dit proefschrift aan Uw laboratorium te bewerken, betekenden voor mij een groot voorrecht. Temeer omdat het onderwerp van mijn dissertatie een verlengstuk vormt van Uw proefschrift (1940). Geen wonder dat er een stimulerende invloed uitging van de vele levendige discussies, die ik met U mocht voeren over de aan de orde gestelde problemen.

Ook ben ik U zeer erkentelijk voor de warme ontvangst in Uw huiselijke kring, en ik wil niet nalaten U en Mevrouw SCHUFFELEN hiervoor mijn dank te brengen.

Hooggeleerde HELLINGA, Uw boeiende colleges in de cultuurtechniek hebben een duidelijke stempel gedrukt op mijn wetenschappelijke vorming. Ik dank U hiervoor ten zeerste.

Hooggeleerde EDELMAN, voor mijn vorming tot landbouwkundig ingenieur zijn Uw colleges van grote waarde geweest. Zij hebben er ongetwijfeld toe bijgedragen, dat mijn belangstelling voor de spectrochemie als kwantitatieve bepalingmethode voor sporenelementen zich richtte op het onderzoek van de bodem.

Hooggeleerde KUIPER, Uw heldere colleges, die ik tijdens mijn studie mocht volgen, vormen een verklaring voor de toepassing van de wiskundige statistiek in dit proefschrift. Uw bereidwillige adviezen waren voor mij onmisbaar. Ik ben U hiervoor veel dank verschuldigd.

Weledelgestrenge JUSTESEN, Hooggeachte KEULS, Uw ge waardeerde critiek heeft veel tot het welslagen van dit onderzoek bijgedragen.

Weledelgestrenge JANSE, het kritisch doornemen van het manuscript stelde ik zeer op prijs.

Geachte VAN DEN BERGH, voor het vertalen van de samenvatting in het engels, dank ik je zeer.

Staf, personeel en gastmedewerkers van het Laboratorium voor Landbouwscheikunde dank ik van harte voor de prettige samenwerking. De gesprekken, die ik met U mocht hebben, hebben mijn kennis zeer verrijkt.

Waarde GEURTSEN, KOK, MATSER en POST, Uw hulp stemt mij tot grote dankbaarheid.

Het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid te Groningen en de Stichting voor Bodemkartering te Bennekom ben ik erkentelijk voor het ter beschikking stellen van de grondmonsters,

Vader, U kan ik nauwelijks met woorden bedanken voor de vele offers die U en Moeder terwille van mijn opleiding hebben gebracht. Ik wil echter niet nalaten U thans hiervoor mijn welgemeende dank uit te spreken.

INHOUD

1. Inleiding	10
1.1 Bepalingsmethoden van het gehalte aan sporenelementen in grond- en gewasmonsters alsmede in hun extracten	10
1.2 Het principe van de spectraalanalyse	11
1.3 Keuze van de excitatiebron	12
1.4 De fysische eigenschappen van de gelijkstroomboog	13
1.5 Keuze van de excitatie	15
1.6 De betekenis van de inwendige standaard voor de kwantitatieve spectraalanalyse	17
1.7 De bepaling van een ijklijn	19
1.8 Doel van het onderzoek	21
2. De variabele inwendige standaard	22
2.1 Relatie tussen de concentratie en intensiteit voor een bepaald element	22
2.2 Het meten van de zwarting	23
2.3 Definitie en meting van de relatieve zwarting van het analysepaar	26
2.4 Factoren die van invloed zijn op de verschuiving van de beide zwartingslijnen	27
2.5 Invloed van de relatieve zwarting op de nauwkeurigheid van de bepalingen	28
2.6 De variabele inwendige standaard met bekende concentraties van het analysepaar	30
2.7 Vereffening van een stelsel evenwijdige lijnen	40
3. De additiemethode met constante en variabele inwendige standaard	42
3.1 Probleemstelling	42
3.2 De additiemethode met constante inwendige standaard	42
3.3 De additiemethode met bekend veronderstelde variabele inwendige standaard	53
3.4 De halveringsmethode	55
4. Toepassing van de additiemethode met constante inwendige standaard	57
4.1 Voorbereiding van ijkmonsters met klei- en zandgronden	57
4.2 Voorbereiding van synthetische ijkmonsters met kaliumsulfaat	59
4.3 De uitvoering van de experimenten	59
4.4 Voorlopige resultaten van het onderzoek	61

5. Toepassing van de additiemethode met variabele inwendige standaard voor de bepaling van ijklijnen van enige analyse-elementen	63
5.1 Proefopzet	63
5.2 Resultaten van het koperonderzoek met als uitgangspunt de formule van LOMAKIN en $h(x + na, c_2)$	84
5.3 Resultaten van het koperonderzoek met als uitgangspunt de formule van LOMAKIN en $Z(x + na, c_2)$	85
5.4 Resultaten van het koperonderzoek met als uitgangspunt de absorptieformule en $z(x + na, c_2)$	86
5.5 Resultaten van nikkel, cobalt en vanadium met de formule van LOMAKIN en $h(x + na, c_2)$ als uitgangspunt	87
5.6 Discussie	88
6. Practisch onderzoek aan grondmonsters	93
Samenvatting	98
Summary	99
Literatuur	110

1. INLEIDING

1.1 *Bepalingsmethoden van het gehalte aan sporenelementen in grond- en gewasmonsters alsmede in hun extracten*

Aan de betekenis van sporenelementen voor mens en dier wordt de laatste jaren steeds meer aandacht geschonken. Als gevolg hiervan vervullen methoden voor de kwantitatieve bepaling van sporenelementen in grond- en gewasmonsters een belangrijke rol. Daarenboven is het nodig een schatting te maken van de hoeveelheid sporenelementen, die de plant onder normale omstandigheden uit de bodem kan opnemen. Als hulpmiddel maakt men hierbij gebruik van diverse extractiemethoden. Men bepaalt daarna de correlatie tussen het gehalte aan sporenelementen van de grond, dat in het extractiemiddel wordt gevonden en het gehalte aan sporenelementen gevonden in het gewas. Voor de kwantitatieve bepaling van sporenelementen in grond- en gewasmonsters alsmede in hun extracten beschikt men over colorimetrische, microbiologische of spectrografische methoden.

De colorimetrische methoden. Voor het toepassen van deze methoden is het gewenst, dat men beschikt over een oplossing, waarin de te bepalen elementen voorkomen. De gewenste oplossingen zijn te verkrijgen enerzijds door middel van de zogenaamde natte destructie of anderzijds door middel van extractie. Aan de aldus verkregen oplossingen voegt men meestal organische verbindingen toe, die met sporenelementen sterk gekleurde zouten of complexen vormen. De intensiteit van de kleur is een maat voor de concentratie van het betreffende sporenelement. Een voordeel van de colorimetrische bepalingsmethodiek is de snelheid, de voldoende nauwkeurigheid en de vrij goedkope apparatuur. Een nadeel is het optreden van mogelijke complicaties in verband met storingen veroorzaakt door andere elementen.

De microbiologische methoden. De basis voor deze methodiek is gelegd door MULDER (1938) en verder ontwikkeld onder andere door GERRETSEN (1948). Het kenmerk van deze methoden is, dat micro-organismen voor hun groei naast macroelementen ook sporenelementen nodig hebben. Is een van deze elementen in een te geringe hoeveelheid aanwezig, dan uit zich dit in een afwijkende kleur van de schimmelsporen of in een vertraagde groei van het mycelium. Het voordeel van deze methoden is, dat bepaling van een enkel sporenelement mogelijk is zonder dat een scheiding van andere elementen behoeft te geschieden. Bovendien kunnen zeer kleine hoeveelheden bepaald worden. Deze methoden worden voornamelijk gebruikt voor de bepaling van de voor de planten opneembare sporenelementen in de grond.

De spectrografische methoden. De spectrochemie maakt in principe gebruik van de eigenschap, dat atomen in aangeslagen toestand licht uitzenden, dat specifiek is voor het betreffende element. Door dit licht via het prisma of rooster van een spectrograaf te projecteren op een fotografische plaat, verkrijgt men specifieke spectraallijnen. Deze spectraallijnen verschillen in intensiteit met als gevolg, dat bij zeer geringe concentraties slechts enige lijnen zichtbaar zijn. Deze lijnen noemt men de meest *gevoelige* of meest *karacteristieke* lijnen van het betreffende element. De kwalitatieve analyse houdt zich bezig met het identificeren van karakteristieke spectraallijnen der elementen, behorende tot een monster waarvan de chemische samenstelling onbekend is en waarvan de atomen op een of andere wijze (vonk, boog, vlam) in aangeslagen toestand zijn gebracht. Door het onbekende spectrum van het monster te vergelijken, bijvoorbeeld met het ijzerspectrum, waarvan de ligging der betreffende spectraallijnen volledig bekend is, kan men nagaan door welke elementen het spectrum van het onderzochte monster uitgezonden wordt.

De quantitative analyse berust op het meten van de intensiteiten van de specifieke spectraallijnen der te bepalen elementen. Onder geconditioneerde omstandigheden van het excitatiemilieu geldt, dat de intensiteit van een spectraallijn evenredig is met de concentratie van het betreffende element.

In verband met de concentratie der sporenelementen in grondmonsters en in plantenas, is het mogelijk in de grond vele sporenelementen direct te bepalen; in de plantenas en extracties is dit slechts voor een beperkt aantal elementen (bijvoorbeeld koper, mangaan) uitvoerbaar. Voor een gelijktijdige bepaling van een groot aantal sporenelementen in plantenas en bodemextracten is het gewenst een preconcentratie toe te passen.

Het voordeel van de spectraalanalyse is de simultane bepaling van een aantal elementen. Zij kan met voldoende nauwkeurigheid worden uitgevoerd. Daar staat evenwel de zeer kostbare apparatuur als nadeel tegenover. De spectraalanalyse wordt zeer waarschijnlijk aantrekkelijk, indien bij routine-onderzoek meer dan drie elementen tegelijkertijd quantitatief bepaald moeten worden. Op vele plaatsen in de wereld wordt de quantitative spectraalanalyse voor sporenelementen reeds met succes toegepast.

In Nederland maakt men echter op de diverse proefstations bij het landbouwscheikundig onderzoek voornamelijk gebruik van de colorimetrische en microbiologische bepalingsmethoden.

1.2 *Het principe van de spectraalanalyse*

Door aan atomen warmte toe te voeren of door atomen aan electronenbotsingen bloot te stellen, wordt een deel van de atomen aangeslagen. Enige electronen der atomen gaan nu over naar een hoger energieniveau. Bij de terugkeer van één van die electronen naar de oorspronkelijke toestand, komt een hoeveelheid

energie vrij in de vorm van licht van een bepaalde golflengte. Deze hoeveelheid bedraagt $h\nu$, waarin h de constante van PLANCK voorstelt en ν de frequentie van de betreffende golflengte λ . Het product van frequentie en golflengte is gelijk aan de voortplantingssnelheid van het licht. Aangezien er echter per atoom een groot aantal overgangen mogelijk zijn, heeft elke overgang een bepaalde kans van optreden. Deze ongelijke kansen noemt men overgangswaarschijnlijkheden. De intensiteit van een spectraallijn per atoom in aangeslagen toestand en per tijdseenheid, is recht evenredig met de daarbij behorende overgangswaarschijnlijkheden A . Na sommatie over het aantal aangeslagen atomen (N_a) komt men tenslotte tot de volgende formule:

$$I = N_a \cdot A \cdot h \cdot \nu \quad (1)$$

Indien men nu nog aanneemt, dat de excitatie overwegend thermisch geschiedt, dan geldt tussen het aantal atomen in aangeslagen toestand en het totaal aantal atomen (N) de BOLTZMANN verdeling:

$$N_a = q \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (2)$$

waarin ϵ de excitatie-energie van het bovenniveau voorstelt, k de constante van BOLTZMANN, T de absolute temperatuur en q een constante. Uit (2) en (1) volgt:

$$I = Q \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (3)$$

waarin Q een nieuwe constante voorstelt ($Q = q \cdot A \cdot h \cdot \nu$). Formule (3) vormt de grondslag van de kwantitatieve spectraalanalyse.

1.3 Keuze van de excitatiebron

De keuze van de excitatiebron wordt in hoofdzaak bepaald door de excitatiepotentiaal van de elementen die men wenst te bepalen en door de temperatuur die de bron kan leveren. Voor de praktische toepassing bij de spectraalanalyse beschikt men onder andere over de vlam, de gelijkstroomboog en de elektrische vonk.

De vlam. De lage temperatuur van de vlam (2000 - 3000° C) is reeds voldoende voor het tot emissie brengen van elementen met lage excitatiepotentiaal, zoals natrium, kalium, calcium en mangaan. Daarom wordt deze energiebron bij de toepassing van de spectraalanalyse voornamelijk voor bovengenoemde elementen gebruikt.

De gelijkstroomboog. Deze excitatiebron bestrijkt een hoger temperatuurtraject (3000 - 6000° C). Elementen met een hoge excitatiepotentiaal kunnen worden bepaald, zodat deze bron in

principe voor een groot aantal elementen geschikt is. Nadelen van de gelijkstroomboog zijn, het rondlopen van de boog langs de rand van de koolspits, het optreden van verliezen van het monster, het optreden van selectieve verdamping, de zelfabsorptie en de vorming van CN-banden in het golflengtegebied van 3500 - 4300 Å. Bij gebruik van een gunstige inwendige standaard wordt de nadelige invloed van het wandelen van de boog en de selectieve verdamping gereduceerd tot een minimum. De CN-banden kan men opheffend door de boog te plaatsen in een N-vrije atmosfeer (21,39).

De vonk. De vonk bereikt nog een hogere temperatuur (6000 - 10000° C) en is evenals de boog geschikt voor de emissie van sporenelementen. Het voordeel van de vonk is, dat de selectieve verdamping en de storende absorptie beperkt zijn tot een minimum. Voor het toepassen van de vonk is het gewenst dat men beschikt over homogene monsters, aangezien slechts een deel van het monster verdampt wordt. Deze emissiebron is uitermate geschikt voor het onderzoek van goedgeleidende elektroden, zoals legeringen. De vonk wordt vooral toegepast in de metaalindustrie.

Voor het onderzoek van nietgeleidende stoffen, zoals grond- en gewasmonsters en biologisch materiaal, is de vonk niet het aangewezen hulpmiddel. De gelijkstroomboog daarentegen is uitermate geschikt voor het onderzoek van de zoeven genoemde nietgeleidende stoffen.

Voor het onderzoek naar het gehalte van sporenelementen in grond- en gewasmonsters is de keuze derhalve gevallen op de gelijkstroomboog.

1.4 De fysische eigenschappen van de gelijkstroomboog

Een verticale boog tussen twee verticale staafvormige kool-electroden bestaat uit de volgende onderdelen (figuur 1) (36):



Figuur 1
De Boog.
1.1 elektroden
1.2 kern
1.3 mantel

De kern. Dit is het centrale deel van de boog waar de stroomdoorgang plaats vindt. De stroom verwarmt het gas en veroorzaakt daardoor de hoge temperatuur van gemiddeld 6000° C, die ruimschoots voldoende is om de atomen van een groot aantal elementen tot emissie te brengen. Dit deel wordt voornamelijk gebruikt als meetvolume.

De mantel. De kern wordt omhuld door de mantel, waarvan de dikte toeneemt met de hoogte. De temperatuur van de mantel bedraagt ongeveer 3000°C en is dus aanzienlijk lager vergeleken met die van de kern. Deze temperatuur wordt in stand gehouden door de warmte-afvoer vanuit de kern.

De anode- en kathode-electrode met hun omgeving. Ook hier is de temperatuur aanzienlijk lager vergeleken met die van de kern. Door de grote elektrische veldsterkte is de ionisatie hier aanzienlijk sterker dan correspondeert met de gas-temperatuur. Het excitatiemechanisme wijkt hier sterk af van dat in de rest van de boog.

Bij de toepassing van de quantitative spectraalanalyse brengt men de stof in een uitgeholde koolectrode. Door de hoge temperatuur verdampt de stof en wordt door middel van convectie en diffusie in de boog gebracht waar uiteindelijk de atomen in aangeslagen toestand geraken en zodoende tot emissie komen.

Het spectrum van gemakkelijk ioniseerbare atomen, zoals natrium, kalium en calcium, wordt voor het grootste deel gevormd in de mantel van de boog, terwijl de damp van moeilijk ioniseerbare atomen een spectrum levert, dat voornamelijk uit de kern komt. Tot deze laatste categorie behoren ook de sporenelementen (koper, nikkel, cobalt).

Een bijkomend verschijnsel is de vorming van moleculen. Dit vindt voornamelijk plaats in de mantel van de boog als gevolg van de daar heersende lagere temperatuur. Deze moleculen veroorzaken het zogenaamde bandenspectrum, bijvoorbeeld van AlO , CaO . De elementen stikstof (uit de lucht) en koolstof (van de koolboog) vormen in de boogkern een moleculaire verbinding, die op de fotografische plaat wordt waargenomen als het zogenaamde CN-bandenspectrum (4000 - 4600 Å). Verder kunnen de atomen bij hoge temperatuur, vooral binnen de boogkern, verdwijnen door ionisatie.

De samenstelling van het gas in de boog oefent een zeer grote invloed uit op de hoeveelheid energie, die ter beschikking komt voor de emissie van licht. Dit komt omdat de temperatuur van de boog in belangrijke mate afhangt van de effectieve ionisatiepotentiaal van het gasmengsel, die weer een functie is van de ionisatiepotentiaal van de afzonderlijke elementen, welke het gasmengsel bevat. Zo is het mogelijk door toevoeging van 5 - 10% kalium (een element met een zeer lage ionisatiepotentiaal) aan een kaliumvrij monster de boogtemperatuur te reduceren van 7000 tot 4000°C .

De invloed van de schommelingen van stroomsterkte en verandering van booglengte op de boogtemperatuur is van minder betekenis.

De gelijkstroomboog kan bij benadering opgevat worden als een thermisch excitatiemilieu. Afgezien van de eventuele storende zelfabsorptie en mogelijke zijdelingse verliezen, is formule (3) bij benadering geldig.

Al naar gelang men de onderste elektrode (draagelectrode) gebruikt als anode of kathode, spreekt men van anode- of kathode-

excitatie. Een bijzondere vorm van kathode-excitatie is de zogenaamde kathodelaagexcitatie.

1.5 *Keuze van de excitatie*

De kathodelaagexcitatie. Indien men gebruik maakt van een koolboog met een zeer hoge temperatuur, bereikt de ionisatiegraad der atomen, die bij deze methode een belangrijke rol speelt, een maximum. Deze geïoniseerde atomen worden tengevolge van de elektrische aantrekkingskracht teruggetrokken naar de kathode. De korte levensduur van de ionen is oorzaak, dat er in een dunne laag op enige mm afstand van de kathode een opeenhoping van atomen ontstaat. De excitatie van atomen is in dit laagje daarom zeer sterk, waardoor de kathodelaagmethode zeer gevoelig is. Door een relatieve lange boog wordt het kathodelaageffect nog vergroot. Indien men grote hoeveelheden van een element in de boog brengt, dan heeft dit tot gevolg dat de temperatuur van de boog daalt en dus ook de ionisatiegraad, waardoor het kathodelaageffect verdwijnt. Deze methode is daarom alleen geschikt voor zeer kleine hoeveelheden. Om dezelfde reden geldt, dat grote hoeveelheden toegevoegd kaliumsulfaat als spectroscopische buffer het kathodelaageffect doen verdwijnen.

De kathodelaagmethode is vooral geschikt voor kwalitatief onderzoek, in het bijzonder indien men beschikt over slechts minimale hoeveelheden van het te onderzoeken materiaal. Het spreekt vanzelf dat deze methode ook bruikbaar gemaakt is voor kwantitatief onderzoek. Door de buitengewone gevoeligheid worden aan deze methode echter zeer hoge eisen gesteld. Men moet uitgaan van spectrochemisch zuivere koolspitsen, koolpoeder en kaliumsulfaat. Elke bepaling geeft een accumulatie van de analyse-elementen op de bovinelectrode. Dientengevolge moet men voor elke bepaling gebruik maken van een nieuwe bovinelectrode of van een reeds gebruikte, die na elke bepaling gereinigd is in een verdunde oplossing van zoutzuur. Een verontreiniging van plantenas met bodemdeeltjes, moet men tot een minimum beperken, daar zij een grote invloed kan uitoefenen op de uitkomst van het kwantitatieve onderzoek en bijgevolg tot een niet juiste interpretatie kan leiden. De directe spectrografische analyse van grondmonsters met de kathodelaagmethode vraagt bijzondere maatregelen van bemonstering en electrodevulling. Zo is het bijvoorbeeld gewenst te zorgen voor een homogene verdeling van de humus in het monster. Verder is een mechanische agaatmortier noodzakelijk om het betreffende grondmonster te verpoederen. Dit zijn zeer belangrijke vereisten, vooral bij het onderzoek van zandgronden. Tijdens de excitatie van het monster is het van belang, dat men het betreffende kathodelaagje steeds projecteert op dezelfde plaats van het prisma van de spectrograaf. Dit kan moeilijkheden veroorzaken vanwege het feit, dat de afstand van het laagje tot de kathode aan variaties onderhevig is. Deze variaties veroorzaken verschillen in lijntensiteiten, vooral indien tijdens momentop-

namen het laagje slechts gedeeltelijk of helemaal niet geprojecteerd wordt op het prisma van de spectrograaf.

De anode-excitatie. De brandvlek van de anode is veel groter dan die van de kathode en bijgevolg is de anode warmer en brandt sneller op. Door toepassing van de halselectrode verkrijgt men een gelijkmatige verdeling van de hoge temperatuur over het gehele oppervlak van de koolspits. Dit bevordert een regelmatigere verdamping, waardoor de reproduceerbaarheid groter wordt. Daarom is de halselectrode zeer goed bruikbaar bij het onderzoek van grond- en gewasmonsters.

De absolute grensgevoeligheid van de kathodelaagmethode is groter dan die van de anode-excitatie. Daar men echter bij gebruik van de anode als draagelectrode aanzienlijk grotere hoeveelheden (50 - 100 mg) van het materiaal verbruikt, schijnt de procentuele grensgevoeligheid voor beide excitatiemethoden hetzelfde te zijn.

Doordat de absolute grensgevoeligheid van de anode-excitatie geringer is, zal een kleine verontreiniging in de koolspits, koolpoeder en kaliumsulfaat (bufferstof) vrijwel geen invloed hebben op de bepalingsnauwkeurigheid van het analyse-element.

Het reinigen van de bovinelectrode na anode-excitatie kan daarom eenvoudig geschieden door afborstelen.

Het optreden van selectieve verdamping bij anode-excitatie kan worden verminderd door toevoeging van koolpoeder aan het te onderzoeken monster.

Grondmonsters kan men direct na verassing bij 300° C in de anode brengen en laten exciteren. Hiervoor is noch koolpoeder, noch kaliumsulfaat als bufferstof noodzakelijk.

Bij voldoende hoge concentratie van het te bepalen element in het te onderzoeken monster, kunnen beide excitatiemethoden met succes gebruikt worden.

MANNKOPFF en PETERS (1931) introduceerden de kathodelaagmethode voor de analyse van gesteente en mineralen. MITCHELL (1948) heeft deze methode bruikbaar gemaakt voor de analyse van gewasmonsters en bodemextracten. Voor sommige elementen van het plantenmateriaal, zoals bijvoorbeeld molybdeen, cobalt en nikkel maakte MITCHELL gebruik van een chemische preconcentratie in aluminiumoxyde als draagstof. Dit bleek noodzakelijk te zijn aangezien de concentraties van bovengenoemde elementen in de plantenas beneden de spectrale grensgevoeligheid gelegen waren. Voor de bepaling van sporenelementen in gewasmonsters heeft SMIT (1952) de methode van MITCHELL in Nederland geïntroduceerd en verder tot ontwikkeling gebracht. BOESCHOTEN (1953) gebruikte de kathodelaagmethode als hulpmiddel voor het toetsen van een apparatuur voor directe foto-electrische meting van spectrale relatieve intensiteiten ten behoeve van spectrochemische sporenelementenbepaling.

AHRENS (1950) gebruikte voornamelijk de anode-excitatie voor

de spectraalanalyse van poeders van zeer uiteenlopende samenstelling, zoals van mineralen, grond en biologische as.

Een beschrijving van electrodevormen, bruikbaar voor verschillende doeleinden, vindt men in de handboeken van HARVEY (1950) en AHRENS (1950).

Voor het grondonderzoek werd de anode-excitatie gekozen. Voor het onderzoek naar het kopergehalte in plantenas werd gebruik gemaakt van zowel de anode- als de kathodelaagmethode.

1.6 *De betekenis van de invendige standaard voor de quantitative spectraalanalyse*

Bij het gebruik van de gelijkstroomboog zijn er altijd een aantal factoren die moeilijk te beheersen zijn. Gedurende de excitatie is de lengte van de boog niet constant, maar aan variaties onderhevig tengevolge van het „wandelen” van de brandvlekken der beide electroden. Bovendien treden er schommelingen op in temperatuur, verdampings- en belichtingstijd. Een ander verschijnsel is het probleem van de selectieve verdamping, die vooral zeer sterk optreedt bij de anode-excitatie. Verder heeft men in het booggas te maken met de invloed die vreemde elementen uitoefenen op de intensiteit van de lichtemissie van het analyseelement.

Als concreet voorbeeld kan men bij de bepaling van sporenelementen het kalium van een monster beschouwen als een vreemd element. Als gevolg van de selectieve verdamping zal het kalium verdampen gedurende het begin van de excitatieperiode. De temperatuur van de boog zal daardoor dalen en bijgevolg ook het emissievermogen van de atomen van het te analyseren element. De intensiteit van de betreffende spectraallijnen van het regelmatig verdampende element zal daarom in het begin sterk verzwakt worden. Na verdwijning van het kalium zal de temperatuur van het booggas toenemen en bijgevolg ook de intensiteit van de lichtemissie van de atomen van het analyse-element. Dit is een voorbeeld van fluctuatie van lichtintensiteiten, veroorzaakt door de aanwezigheid en het verdwijnen van een vreemd element met een lage excitatiepotentiaal. Ook is het mogelijk, dat bij tussenperioden plotseling betrekkelijk grote hoeveelheden van een monster gedurende een klein tijdsinterval in het booggas terecht komen. Dit veroorzaakt een plotselinge temperatuurschommeling en bijgevolg plotselinge verandering van lichtintensiteiten van de betreffende analyse-elementen. Weer een andere factor, die moeilijk te controleren is, is het optreden van de zogenaamde zijdelingse verliezen (SMIT, 1950).

Door het toepassen van een stelsel weerstanden, bestaande uit een grof- en fijnregelaar, is het mogelijk de invloed van de temperatuurschommelingen op de lichtemissie te reduceren. Er is ook nog een andere mogelijkheid om de invloed van de schommelingen van de temperatuur op de reproduceerbaarheid van de

quantitatieve spectraalanalyse sterk te verminderen. Hierbij maakt men gebruik van een zogenaamde inwendige standaard, waarvan de betekenis voor de reproduceerbaarheid van de spectrochemische analyse voor een zeer belangrijk deel kan worden verklaard met behulp van formule (3). Toepassing van formule (3) voor twee elementen, het analyse-element (element 1) met concentratie N_1 en de inwendige standaard (element 2) met concentratie N_2 , geeft na enige herleiding:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{Q_1 \cdot N_1}{Q_2 \cdot N_2} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{kT}\right) \quad (4)$$

Indien $\epsilon_1 = \epsilon_2$ dan is de intensiteitsverhouding van het betreffende spectraallijnenpaar onafhankelijk van de temperatuur en dus ook onafhankelijk van de schommelingen van de temperatuur. Dit is de fundamentele regel die voor de keuze van de inwendige standaard bepalend is.

Als gevolg van het optreden van de selectieve verdamping, die vooral sterk is bij anode-excitatie in een gelijkstroomboog, moet de inwendige standaard ook voldoen aan de eis, dat het in dezelfde tijd verdampt als het analyse-element. Indien er gedurende de momenten, dat het analyse-element verdampt, temperatuurschommelingen in het booggas plaats vinden, dan zal bij gelijktijdige aanwezigheid van de inwendige standaard de intensiteitsverhouding onafhankelijk blijven van de temperatuur. Indien de verdamping van het analyse-element en de inwendige standaard niet simultaan plaats vindt, dan mag formule (4) niet worden toegepast. Een bijkomend voordeel van het gebruik van de inwendige standaard is, dat de te gebruiken hoeveelheid stof niet afgewogen behoeft te worden. Ook aan het ontwikkelen van de fotografische platen kunnen minder hoge eisen worden gesteld.

Indien de gekozen inwendige standaard in het te onderzoeken monster niet aanwezig is, dan is het nodig deze in een bepaalde concentratie toe te voegen. Een element kan dienst doen als inwendige standaard voor meer dan één analyse-element. Dit wordt onder andere toegepast bij het onderzoek van sporenelementen in grond- en gewasmonsters en grondextracten. Het ijzer kan als inwendige standaard voor bijvoorbeeld nikkel, cobalt, molybdeen fungeren. Het ijzergehalte is van monster tot monster echter verschillend. Daarom wordt deze wijze van onderzoek de *methode van de variabele inwendige standaard* genoemd. Meestal bepaalt men het gehalte van de variabele inwendige standaard colorimetrisch en past men correcties toe voor de schommelingen van het ijzergehalte.

Voor het quantitative onderzoek van sporenelementen in gewasmonsters en grondextracten werd de methode van de variabele inwendige standaard toegepast door DAVIDSON en MITCHELL (1940), SCOTT (1945), MITCHELL (1948, 1957), BUTLER en RICHE (1951), SMIT (1952), STETTER en EXLER (1955) en SCHARRER en JUDEL (1957).

1.7 De bepaling van een ijklijn

Onder een ijklijn verstaat men de grafische voorstelling van de concentratie van het analyse-element en de intensiteitsverhouding van een spectraallijnenpaar, afkomstig van het analyse-element en de inwendige standaard, uitgezet op tweezijdig logaritmisch papier. Indien men voor het opstellen van een ijklijn ijkmonsters neemt, die zeer eenvoudig zijn van samenstelling, zodat de invloed van storende elementen op de intensiteitsverhouding te verwaarlozen is, dan vindt men een ijklijn die volgens formule (4) een hellingshoek heeft van 45° . Voor de bepaling van een ijklijn kan men synthetische stoffen gebruiken, waaraan een oplopende reeks van het te onderzoeken analyse-element wordt toegevoegd, tezamen met een constante hoeveelheid van de inwendige standaard. Indien men aan een monster, dat dezelfde samenstelling heeft als de ijkmonsters, de constante hoeveelheid inwendige standaard toevoegt, dan kan via de meting van de intensiteitsverhouding van analyse- en inwendige standaardlijn, met behulp van de ijklijn nagegaan worden hoe hoog het gehalte is van het analyse-element in het betreffende monster. Voor het onderzoek van materiaal dat zeer complex is van samenstelling, zoals bijvoorbeeld grond- en gewasmonsters, verandert de situatie. De matrix van het monster, die nu vreemde elementen bevat, stoort de intensiteitsverhouding van het betreffende lijnenpaar. Dit betekent dat bij éénzelfde concentratieverhouding van het analyse- en inwendige standaardelement, maar bij verschillende concentraties van de storende elementen, de intensiteitsverhouding verschillend kan zijn. Dit heeft tot gevolg, dat er een hoekverandering of een evenwijdige verschuiving van de ijklijn optreedt. SCOTT (1945), heeft de invloed van een aantal storende elementen op de intensiteiten van spectraallijnen van een beperkt aantal sporenelementen onderzocht. Volgens hem worden de lijnintensiteiten van sporenelementen, zoals nikkel en cobalt, versterkt in een matrix van aluminiumoxyde. De lijnintensiteiten van de meer vluchtige sporenelementen, zoals koper en zilver, worden verzwakt door keukenzout. Verbindingen van calcium versterken de lijnintensiteiten van chroom en vanadium, terwijl siliciumoxyde het tegenovergestelde effect uitoefent op de lijnintensiteiten van laatstgenoemde elementen. Over de invloed van storende elementen op de lijnintensiteiten van elementen, die in kleine concentraties in de betreffende monsters aanwezig zijn, kan men gegevens vinden in de publicaties van SCOTT (1945), BRODE en TIMMA (1949), en AHRENS (1950, 1954).

Er zijn verschillende mogelijkheden om de gevolgen van de storingen, veroorzaakt door de vreemde elementen, op te heffen.

Het gebruik van synthetische ijklijnen. Hierbij kiest men de samenstelling van het materiaal voor de ijkmonsters in overeenstemming met de gemiddelde samenstelling van de te onderzoeken monsters. Doordat men steeds werkt bij constante concentraties van de storende elementen, wordt de invloed van

deze elementen op de lijnintensiteiten van analyse-elementen genivelleerd. De eliminatie vergt de bereiding van grote reeksen synthetische ijkmonsters, vooral indien de samenstelling van de te onderzoeken monsters zeer gevarieerd is. Dit is een zeer tijdrovende bezigheid. Deze methode is voor de bepaling van sporenelementen in grond- en gewasmonsters weinig bruikbaar.

Het gebruik van een buffer. Met de toepassing van een buffer beoogt men de lijnintensiteit te stabiliseren en het aantal synthetische ijklijnen te reduceren. Het principe van deze methode bestaat hierin, dat men aan het te onderzoeken monster een aanzienlijke hoeveelheid van de buffer toevoegt. Uiteraard treedt hierbij een verdunningseffect op. Deze verdunning veroorzaakt een verlaging van de absolute hoeveelheid van het analyse-element. Hierdoor wordt de intensiteit van de spectraallijn van het analyse-element verminderd. Daarom kan deze methode slechts dan worden toegepast, indien het analyse-element in voldoende hoge concentratie in het oorspronkelijke monster aanwezig is. De vermindering van de concentratie der inwendige standaard speelt hierbij geen rol. Of het is reeds in ruime mate in het monster aanwezig, óf het moet aan het monster worden toegevoegd. Er zijn twee mogelijkheden van bufferen. De eerste methode wordt de *methode van overmaat* genoemd. Hierbij wordt een grote hoeveelheid van het meest storende element aan het te onderzoeken monster toegevoegd. Op deze manier wordt de interactie van het storende element geëlimineerd, doordat men steeds met hetzelfde niveau van het storende element werkt. Het constante effect kan een versterking (bijvoorbeeld calcium, aluminium) of een verzwakking (bijvoorbeeld silicium) van de intensiteiten van het lijnenpaar zijn. Indien men als buffer een element (bijvoorbeeld natrium) met een lage ionisatiepotentiaal gebruikt, dan spreekt men van de *methode van de spectroscopische buffer*. In dit geval wordt de verzwakking van de absolute intensiteit voornamelijk veroorzaakt door temperatuurreductie van het booggas. Tengevolge van het optreden van de selectieve verdamping is het buffereffect beperkt tot het begin van de excitatieperiode. Deze methode van bufferen is slechts effectief voor de snel verdampende elementen, zoals koper, zink, lood, tin, indium.

De additiemethode. Voor de bereiding van de ijkmonsters maakt men bij deze methode gebruik van de monsters die men wenst te onderzoeken. Daartoe voegt men aan het te onderzoeken monster van het analyse-element met concentratie x een bekende reeks van het te onderzoeken element toe, zodat het monster gesplitst wordt in een aantal deelmonsters met concentratie x , $x + a$, $x + 2a$, Door meting van de relatieve intensiteiten met behulp van een constante inwendige standaard, die ook aan de deelmonsters is toegevoegd, is het mogelijk x , $x + a$, $x + 2a$, . . . te bepalen. Daardoor is ook de ijklijn die bij de te onderzoeken monsters behoort, bekend. De principes van deze methode zijn beschreven door OERTEL (1944), HARVEY (1950), AHRENS (1950, 1951, 1954),

ADDINK (1951, 1955), GILLES en EECKHOUT (1953), EICHHOFF en MAINKA (1955) en ROSENDAHL (1955).

Deze methode is buitengewoon geschikt voor het onderzoek naar het gehalte van sporenelementen in grondmonsters en biologisch materiaal. Op de eerste plaats vervalt de bereiding van een uitgebreide reeks van synthetische ijkmonsters. Verder is ook het toevoegen van een buffer aan de te onderzoeken monsters niet noodzakelijk. De ijkmonsters bevatten immers dezelfde matrix als die van de te onderzoeken monsters. De boogomstandigheden van de ijkmonsters zijn identiek met die van de te onderzoeken monsters, zodat de ijklijn voor het onderzoek van het betreffende materiaal mag worden gebruikt.

1.8 *Doel van het onderzoek*

Het doel van het onderzoek is de toetsing van de additiemethode voor de bepaling van een beperkt aantal sporenelementen in grondmonsters met behulp van de gelijkstroomboog met anode-excitatie. De betreffende elementen zijn koper met zilver als inwendige standaard en nikkel, cobalt en vanadium met palladium als inwendige standaard.

De experimenten zijn uitgevoerd met gevarieerde hoeveelheden van de inwendige standaard.

2. DE VARIABELE INWENDIGE STANDAARD

2.1 *Relatie tussen de concentratie en intensiteit voor een bepaald element*

De relatie tussen de concentratie van het analyse-element en de relatieve zwarting kan worden afgeleid uit formules, die het verband weergeven tussen de concentratie en de intensiteit voor een bepaald element. Hierbij heeft men de beschikking over drie formules.

De meest fundamentele formule is af te leiden uit vergelijking (3) die men kan schrijven als:

$$c = N = Q^{-1} \left(\exp \frac{\epsilon}{kT} \right) i \quad (5)$$

of

$$c = a \cdot i \quad (6)$$

waarin c de concentratie voorstelt, i de intensiteit van een bepaalde golflengte en a een constante. Bovengenoemde formule berust op een fysische grondslag. Formule (6) geldt indien:

1. T constant is.
2. het totaal aantal atomen N van het element in het booggas evenredig is met de concentratie c van het element in de draag-electrode.
3. de storende absorptie die op kan treden in de mantel van de boog te verwaarlozen is.
4. de zijdelingse verliezen te verwaarlozen zijn.
5. de matrix van het monster uitsluitend de constante a beïnvloedt.

Formule (6) kan worden gebruikt voor kwantitatieve spectraalanalyse zonder gebruik te maken van een inwendige standaard.

Zelfs indien de formule geldig is, dan zijn voor dit geval nog bijzondere maatregelen noodzakelijk om van succes verzekerd te zijn. Deze maatregelen zijn het gebruik van een gestabiliseerde boog, een gestabiliseerde ontwikkeling van de fotografische plaat en een constante gewichtshoeveelheid van het te onderzoeken monster.

Volgens SMIT (1950) zijn de zijdelingse verliezen moeilijk te meten en is de boog minder geschikt voor absolute intensiteitsmetingen. HARVEY (1950) beschrijft een semi-quantitatieve bepalingmethode in metaallegeringen met gebruik van formule (6). De bepalingfout bedraagt 40%. ADDINK (1951) heeft deze methode verder ontwikkeld en reduceerde de bepalingfout tot

10%. Of deze methode ook succes zal opleveren bij het onderzoek van nietgeleidende monsters, valt te betwijfelen.

De tweede basisformule is in de literatuur bekend als de empirische formule van LOMAKIN (1930):

$$i = k \cdot c^{m'} \quad \text{of} \quad c = a \cdot i^m \quad (7)$$

waarin a en k constanten voorstellen, m' de emissie factor genoemd wordt en $m \cdot m' = 1$.

Men neemt aan dat $m' \ll 1$ of $m \gg 1$. Zo vond ADDINK (1951) voor Ag 3280 en Ag 3382 een waarde van m' van respectievelijk 0.53 en 0.56, voor P 2535, voor m' de waarde 0.47. BALDI (1952) daarentegen vond voor Ca 3181 voor m' een waarde van 2.52.

In het algemeen neemt men aan, dat m' of m beschouwd kan worden als een correctiefactor voor die gevallen waarbij formule (6) niet opgaat. Meestal is het zeer moeilijk te bepalen aan welke factor of complex van factoren de niet geldigheid van formule (6) is toe te schrijven. Door de ontwikkeling van de additiemethode is de formule van LOMAKIN in de laatste jaren in het middelpunt van de belangstelling komen te staan. Vanuit mathematisch standpunt is formule (6) een bijzonder geval van formule (7). Derhalve is het logisch, dat men bij het afleiden van het verband tussen de concentratie en relatieve zwarting, beter kan uitgaan van formule (7). Door substitutie van $m = 1$ in de gevonden relatie, vindt men dan een betrekking die afgeleid zou kunnen worden uit formule (6).

Indien echter de afwijking van het evenredigheidsprincipe tussen de concentratie en intensiteit voor een bepaald element uitsluitend bepaald wordt door absorptie, dan is het mogelijk formule (6) te corrigeren met de factor $\exp(bc)$, waarin b een constante en c de concentratie van het element voorstelt. Hieruit volgt de derde formule:

$$c \cdot \exp(bc) = a \cdot i \quad \text{of} \quad i = a \cdot c \cdot \exp(bc) \quad (8)$$

DE BOER (1940) heeft deze formule toegepast voor het meten van absorptie van lood-, tin- en cadmiumlijnen in een vonk. Hij komt echter tot de conclusie, dat bij lage concentratie van bovengenoemde elementen de absorptie te verwaarlozen is, hetgeen met de algemeen gangbare opvatting overeenstemt. Voor het afleiden van het verband tussen de concentratie en de relatieve zwarting, maakt men daarom ook weinig gebruik van formule (8).

2.2 Het meten van de zwarting

Onder de zwarting (z) verstaat men de logarithme van de intensiteit (i):

$$z(i) = \log i \quad (9)$$

De intensiteit i_0 van een spectraallijn op een fotografische plaat is gewoonlijk gedefinieerd als:

$$i_0 = \frac{A_0}{L} \quad (10)$$

waarbij A_0 voorstelt de galvanometeruitslag van de microfotometer van een onbelicht deel van de fotografische plaat en L de galvanometeruitslag van de microfotometer van het midden van de betreffende spectraallijn.

$$z_0 = \log i_0 = \log \frac{A_0}{L} \quad (11)$$

Indien men i_0 uitzet tegen de belichtingstijd op tweezijdig logaritmisch papier, dan krijgt men de zogenaamde zwartingskromme of calibratiecurve van het deel van de fotografische plaat, waarin de betreffende golflengte gelegen is. De zwartingskromme is van belang voor het meten van zwartingen en relatieve zwartingen. Tijdens de opname van een monster kan men de belichtingstijd variëren door gebruik te maken van een draaiende sector, die voor de spleet van de spectrograaf geplaatst is. De calibratiecurve, uitgezet met behulp van formule (11) blijkt een S-vormige kromme te zijn (figuur 2). De staart van de kromme wordt veroorzaakt door onderbelichting; het bovenste deel van de kromme door overbelichting. Het overbelichte deel van de kromme wordt verder buiten beschouwing gelaten. Het midden van de curve is bij benadering een rechte, waarvan de richtingscoëfficiënt de gamma van de fotografische plaat genoemd wordt. De gamma van een zwartingskromme geldt voor de omgeving van een bepaalde golflengte en kan variëren met de golflengte.

SEIDEL kwam op het idee aan formule (11) het getal 1 toe te voegen. Daardoor werd de staart van de zwartingscurve getransformeerd in een rechte. De transformatieformule van SEIDEL luidt:

$$z_0 \text{ (SEIDEL)} = \log \left(\frac{A_0}{L} - 1 \right) \quad (12)$$

De grondslag van formule (12) is, dat men stilzwijgend van de veronderstelling is uitgegaan, dat de zwarting op de fotografische plaat ter plaatse van de spectraallijn uitsluitend door het licht van de betreffende lijn is ontstaan. Dit is onjuist. Voor elke spectraallijn geldt de eigenschap, dat zijn zwarting geprojecteerd is op die van de zogenaamde achtergrond. Deze wordt voornamelijk veroorzaakt door het strooilicht van de boog en de spectrograaf enerzijds en de sluijer van de fotografische plaat anderzijds.

Meestal is de achtergrondswarting niet constant over de gehele plaat, maar van plaats tot plaats verschillend. Dit komt omdat de gamma van de fotografische plaat niet over het gehele gebied constant behoort te zijn. Het is duidelijk, dat de sectortrap met de kortste belichtingstijd een veel zwakkere achtergrondswarting heeft dan de sectortrap, die het meeste licht ontvangt heeft.

Voor het toepassen van een normale achtergrondcorrectie kan men kiezen tussen twee principes.

1. Volgens de gangbare opvatting van de literatuur is de zwarting van de spectraallijn z_L gelijk aan de zwarting van de spectraallijn plus achtergrond z_{L+A} , verminderd met de zwarting van de achtergrond z_A :

$$\begin{aligned} z_L &= z_{L+A} - z_A \\ z_L &= \log \frac{A_0}{L} - \log \frac{A_0}{A} = \log \frac{A}{L} \end{aligned} \quad (13)$$

A = galvanometeruitslag vlak naast de lijn.

Ook formule (13) blijkt een zwartingscurve op te leveren. In analogie met het voorafgaande luidt de transformatieformule van SEIDEL:

$$z_L \text{ (SEIDEL)} = \log \left(\frac{A}{L} - 1 \right) \quad (14)$$

Het gevolg is dat men een rechte calibratielijns krijgt inplaats van een curve.

2. Volgens de opvatting van SCHUFFELEN (1957) is de intensiteit van de spectraallijn i_L gelijk aan de intensiteit van de spectraallijn plus achtergrond i_{L+A} , verminderd met de intensiteit van de achtergrond i_A :

$$i_L = i_{L+A} - i_A \quad (15)$$

Uit (15) en (10) volgt:

$$i_L = \frac{A_0}{L} - \frac{A_0}{A} = A_0 \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{A} \right) \quad (16)$$

In analogie met formule (9):

$$z_L = \log i_L = \log A_0 \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{A} \right) = \log A_0 + \log \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{A} \right) \quad (17)$$

Aangezien de eis „ A_0 is constant” zeer gemakkelijk te realiseren is, komt SCHUFFELEN tot de volgende zwartingsformule:

$$z_L \text{ (SCHUFFELEN)} = \log \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{A} \right) \quad (18)$$

Ook hier is het resultaat een rechte zwartingslijn inplaats van een zwartingskromme.

Met behulp van een speciale rekenschijf, die voldoet aan formule (18) is het mogelijk z_L uit de gegevens L en A snel te berekenen.

Tussen de zwartingsformule van SCHUFFELEN en de transformatieformule van SEIDEL bestaat het volgende verband:

$$\log \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{A} \right) = \log \left(\frac{A}{L} - 1 \right) - \log A \quad (19)$$

Uit bovenstaande vergelijking volgt, dat de SEIDEL transformatie slechts mag worden toegepast bij constante zwarting van de achtergrond. Bij niet constante zwarting van de achtergrond geeft de formule van SEIDEL minder nauwkeurige uitkomsten. De formule van SCHUFFELEN corrigeert juist op de achtergrond en de nauwkeurigheid van de zwartingsbepaling van de spectraallijn is onafhankelijk van de zwartingsverschillen van de achtergrond. Bij het gebruik van een draaiende sector is het geoorloofd de formule van SEIDEL toe te passen, mits men de galvanometeruitslag van de achtergrond voor elke sector instelt op een bepaalde constante waarde. Dit kan men regelen door de spleetbreedte van de microfotometer aan te passen aan de gegeven omstandigheden. De formule van SCHUFFELEN kan men toepassen bij constante spleetbreedte. Het werken met de microfotometer is dus eenvoudiger.

Voor het meten van zwartingen van spectraallijnen werd voornamelijk gebruik gemaakt van de formule van SCHUFFELEN (18). De zwartingsformule van SEIDEL wordt verder buiten beschouwing gelaten.

2.3 *Definitie en meting van de relatieve zwarting van het analysepaar*

In de literatuur komen twee definities voor, te weten:

1. De relatieve zwarting is het verschil van de zwartingen van het analysepaar, bestaande uit analyse- en inwendige standaardlijn:

$$z(i_1, i_2) = z(i_1) - z(i_2) = \log \left(\frac{i_1}{i_2} \right) \quad (20)$$

Volgens bovengenoemde, meestal gevolgde definitie, kan men de relatieve zwarting ook definiëren als de logarithme van de intensiteitsverhouding van het betreffende spectraallijnenpaar.

2. De relatieve zwarting is de verhouding van de zwartingen van het analysepaar:

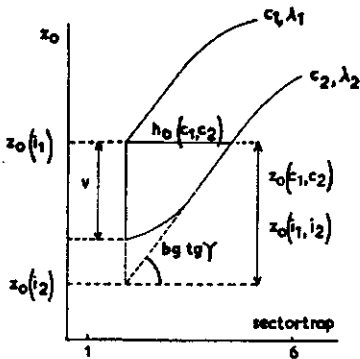
$$Z(i_1, i_2) = \frac{z(i_1)}{z(i_2)} = \frac{\log i_1}{\log i_2} \quad (21)$$

Deze tweede definitie werd door JAYCOX en PRESCOTT (1956) geïntroduceerd.

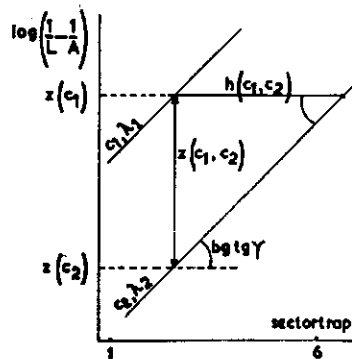
In het vervolg wordt een andere schrijfwijze benut, met het doel de notatie bij de uitwerking van de formules te vereenvoudigen. Aangezien i_1 en i_2 volgens 2.1 beide functies zijn van respectievelijk c_1 en c_2 is het geoorloofd te schrijven:

$$z(i_1, i_2) = z(c_1, c_2) \quad (22)$$

$$Z(i_1, i_2) = Z(c_1, c_2) \quad (23)$$



Figuur 2
Zwartingskrommen van het analyse-element c_1 en de inwendige standaard c_2 bij respectievelijk λ_1 en λ_2 .



Figuur 3
Zwartingslijnen van het analyse-element c_1 en de inwendige standaard c_2 bij respectievelijk λ_1 en λ_2 .

In de beginperiode van de quantitative spectraalanalyse maakte men voor de meting van de relatieve zwarting gebruik van zwartingskrommen (figuur 2). Uit figuur 2 volgt, dat tengevolge van de kromming van de calibratie curven het meten van de relatieve zwarting volgens formule (20) moeilijkheden veroorzaakt. Het zwartingsverschil v blijkt volgens figuur 2 te variëren met de belichtingstijd. Om deze moeilijkheid te omzeilen gaat men uit van de premisse, dat de zwartingscurven dezelfde gamma bezitten. Dat wil zeggen, dat de rechthoekige delen evenwijdig lopen. Verder heeft men als maat voor de relatieve zwarting (zwartingsverschil) geïntroduceerd de horizontale afstand $h_0(c_1, c_2)$ van de zwartingscurven.

De introductie van zowel de transformatieformule van SEIDEL als de zwartingsformule van SCHUFFELEN in de quantitative spectraalanalyse heeft tot gevolg, dat men de beschikking heeft over rechte zwartingslijnen. Uit figuur 3, waarbij de zwartingsformule van SCHUFFELEN is toegepast, blijkt, dat het geoorloofd is zowel $z(c_1, c_2)$ als $h(c_1, c_2)$ te gebruiken als maat voor het zwartingsverschil van het analysepaar. De samenhang tussen beide grootheden is bepaald door de volgende relatie:

$$z(c_1, c_2) = \gamma h(c_1, c_2) \quad (24)$$

Verder blijkt uit figuur 3 dat de zwartingsverhouding voor de getekende situatie bepaald is door de verhouding van de zwartingen $z(c_1)$ en $z(c_2)$.

2.4 Factoren die invloed zijn op de verschuiving van de beide zwartingslijnen

Hierbij moet men een onderscheid maken tussen een verschuiving van de beide zwartingslijnen ten opzichte van elkaar en een

verschuiving van het stelsel evenwijdige zwartingslijnen, waarbij geen onderlinge verschuiving optreedt.

De verschuiving van de zwartingslijnen ten opzichte van elkaar wordt voornamelijk veroorzaakt door de schommelingen van de temperatuur van de boog, indien de excitatiepotentialen van het analysepaar niet gelijk zijn. Dit is meestal het geval aangezien de excitatiepotentiaal van de analyselijns slechts bij benadering gelijk is aan die van de inwendige standaard.

Een verschuiving van het stelsel evenwijdige zwartingslijnen c_1 en c_2 kan veroorzaakt worden door het monster bij een andere boogtemperatuur te exciteren of door de hoeveelheid van het te verdampen monster te veranderen. Behalve oorzaken die in de boog hun oorsprong hebben, is een verschuiving van het stelsel evenwijdige zwartingslijnen ook mogelijk door enerzijds de fotografische plaat bij een andere ontwikkeltijd of temperatuur te ontwikkelen en anderzijds door de spectraallijnen van de fotografische plaat bij andere omstandigheden te meten. De meetomstandigheden kan men variëren door met behulp van de spleetbreedte van de microfotometer of door verandering van het voltage van de accu die de stroom levert, een andere waarde van A_0 in te stellen. Aangezien een fotografische plaat slechts eenmaal ontwikkeld kan worden, heeft de zwarting van een willekeurige spectraallijn een bepaalde constante waarde p . Uit vergelijking (17) volgt:

$$p - \log A_0 = \log \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{A} \right) \quad (25)$$

Hieruit volgt, dat bij een andere waarde van A_0 een andere uitkomst verkregen wordt van $\log \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{A} \right)$. Dit betekent een verschuiving van de zwartingslijn, dus ook een verschuiving van het stelsel zwartingslijnen.

2.5 *Invloed van de relatieve zwarting op de nauwkeurigheid van de bepalingen*

De definitie van relatieve zwarting die voldoet aan formule (20) heeft zijn ontstaan te danken aan formule (4). Volgens deze formule is de relatieve zwarting, voor het geval dat $\epsilon_1 = \epsilon_2$, onafhankelijk van de schommelingen van de temperatuur van de boog. Verder blijkt, dat het zwartingsverschil $z(c_1, c_2)$ of $h(c_1, c_2)$ onafhankelijk is van een verschuiving van het stelsel evenwijdige zwartingslijnen. Voor het geval $\epsilon_1 = \epsilon_2$ gaat men bij het gebruik van een voor die omstandigheden geschikte inwendige standaard uit van de veronderstelling, dat een eventuele schommeling van $h(c_1, c_2)$ of $z(c_1, c_2)$ aanzienlijk geringer is dan die van $z(c_1)$. Ook in dit geval is de verschuiving van het stelsel zwartingslijnen van geringe invloed op het zwartingsverschil.

JAYCOX en PRESCOTT (1956) gaan bij hun definitie stilzwijgend van de veronderstelling uit, dat de schommelingen van de

zwartingsverhouding $Z(c_1, c_2)$ kleiner zijn dan die van de zwarting $z(c_1)$. Hiermee zou dus het gebruik van de zwartingsverhouding als maat voor de relatieve zwarting verantwoord zijn.

Toch zijn aan het gebruik van de formules van JAYCOX en PRESCOTT bezwaren verbonden die we als volgt kunnen toelichten.

Substitutie van vergelijking (3) in (21) geeft:

$$Z(i_1, i_2) = \frac{-\frac{\epsilon_1}{kT} + \ln Q_1 N_1}{-\frac{\epsilon_2}{kT} + \ln Q_2 N_2} \quad (26)$$

Uit vergelijking (26) is af te leiden:

1. Voor het geval $\epsilon_1 = \epsilon_2$ geldt, dat de zwartingsverhouding afhankelijk is van de temperatuur. Dit eist stabilisatie van de boog.
2. De zwartingsverhouding is afhankelijk van de verbruikte hoeveelheid materiaal. Dit eist een bepaalde draagelectrode met constante afmetingen, die steeds gevuld dient te worden met een afgewogen hoeveelheid van het te onderzoeken monster.

Uit figuur 3 volgt verder:

3. Dat de zwartingsverhouding afhankelijk is van de belichtingstijd. De meting van de zwartingen moet men dus verrichten ten opzichte van een bepaalde sectortrap.
4. Dat de zwartingsverhouding beïnvloed wordt door een verschuiving van het stelsel zwartingslijnen. Dit betekent dat men de fotografische plaat onder constante omstandigheden moet ontwikkelen en dat men zwartingsmetingen moet verrichten bij constante A_0 .

Men kan verder bewijzen, dat de hellingshoek van de ijklijn, die het verband geeft tussen de logarithme van de concentratie van het analyse-element enerzijds en de zwartingsverhouding van het analysepaar anderzijds, afhankelijk is van de concentratie van de inwendige standaard. De ijklijnen van het analyse-element lopen bij verschillende concentraties van de inwendige standaard niet evenwijdig. Dit geeft complicaties bij gebruik van de methode van de variabele inwendige standaard. Er treden ook moeilijkheden op bij de toepassing van de additiemethode, vooral indien men deze combineert met de variabele inwendige standaard.

Indien men een vergelijking maakt tussen de invloed van het zwartingsverschil en de zwartingsverhouding op de nauwkeurigheid van de spectrochemische bepalingen, komt men uit genoemde overwegingen tot de conclusie, dat bij gebruik van de zwartingsverhouding als maat voor de relatieve zwarting, de voordelen van de inwendige standaard voor een deel verloren gaan. Waarschijnlijk is als maat voor de relatieve zwarting het zwartingsverschil te prefereren boven de zwartingsverhouding. Het is echter de moeite waard met behulp van een reeks experimenten de betekenis van bovengenoemde definities voor de kwantitatieve spectraalanalyse naar juiste waarde te schatten.

2.6 De variabele inwendige standaard met bekende concentraties van het analysepaar

Achtereenvolgens zal worden besproken de theorie van de variabele inwendige standaard voor het geval men uitgaat van formule (7) gecombineerd met de formules (20) en (21) en voor het geval men uitgaat van formule (8) met gebruik van formule (20).

2.6.1 Combinatie van formule (7): $c = a \cdot i^m$ en formule (20):
 $z(c_1, c_2) = z(i_1, i_2) = \log(i_1/i_2)$

Toepassing van formule (7) voor het analyse-element c_1 en de inwendige standaard c_2 geeft de volgende formules:

$$c_1 = a_1 \cdot i_1^m \quad (27)$$

$$c_2 = a_2 \cdot i_2^{m+n} \text{ of} \quad (28)$$

$$i_2^{-n} = a_2^{\frac{n}{m+n}} \cdot c_2^{-\frac{n}{m+n}} \quad (29)$$

Uit (27) en (28) volgt:

$$c_1 = \frac{a_1}{a_2} \cdot \left(\frac{i_1}{i_2}\right)^m \cdot i_2^{-n} \cdot c_2 \quad (30)$$

Substitutie van (29) in (30) geeft tenslotte:

$$\log c_1 = m \log \left(\frac{i_1}{i_2}\right) + \frac{m}{m+n} \log c_2 + \log a_1 \cdot a_2^{-\frac{m}{m+n}} \quad (31)$$

Stel $A = \log a_1 \cdot a_2^{\frac{m}{m+n}}$; $M = \frac{m}{m+n}$ en $P = M^{-1}$ (32)

Volgens formule (22) is $\log \left(\frac{i_1}{i_2}\right) = z(c_1, c_2)$.

Nu gaat (31) over in:

$$\log c_1 = m z(c_1, c_2) + M \log c_2 + A \quad (33)$$

Voor het berekenen van concentratieverhoudingen van silicium, calcium, ijzer en mangaan gebruikte BALDI (1952) een formule die volkomen gelijkwaardig is aan formule (33).

In formule (33) zijn m , M en A constanten, terwijl de overige grootheden opgevat kunnen worden als variabelen. Het is echter ook mogelijk bovengenoemde formule te beschouwen bij een constante waarde van c_2 . Formule (33) gaat dan over in:

$$\log c_1 = m z(c_1, c_2) + f(c_2) \quad (34)$$

waarbij:

$$f(c_2) = M \log c_2 + A \quad (35)$$

De grafische voorstelling, op eenzijdig logaritmisch papier, van de concentratie van het analyse-element en de relatieve zwarting, bij een constante concentratie van de inwendige standaard, noemt men een ijklijn. Indien men c_1 varieert bij verschillende waarden van c_2 , dan krijgt men de beschikking over een stelsel van onderling evenwijdige ijklijnen.

Indien men van het stelsel zwartingslijnen (figuur 3) de horizontale afstand $h(c_1, c_2)$ gebruikt als maat voor de relatieve zwarting, dan gaat vanwege de relatie (24) formule (33) over in:

$$\log c_1 = m \cdot \gamma \cdot h(c_1, c_2) + M \log c_2 + A \quad (36)$$

Stel:

$$m \cdot \gamma = m_\gamma \text{ en } (m+n) \cdot \gamma = (m+n)_\gamma \quad (37)$$

Uit (36) en (37) volgt:

$$\log c_1 = m_\gamma \cdot h(c_1, c_2) + M \log c_2 + A \quad (38)$$

Indien men in formule (34) nu m vervangt door m_γ en $z(c_1, c_2)$ door $h(c_1, c_2)$ dan ontstaat de volgende formule:

$$\log c_1 = m_\gamma \cdot h(c_1, c_2) + f(c_2) \quad (39)$$

Voor het geval dat $(m, M) = (1, 1)$, gaan de formules (33) en (38) over in respectievelijk (40) en (41):

$$\log c_1 = z(c_1, c_2) + \log c_2 + A \quad (40)$$

$$\log c_1 = \gamma h(c_1, c_2) + \log c_2 + A \quad (41)$$

Uit de formules (32) en (37) volgt:

$$M = \frac{m}{m+n} = \frac{m_\gamma}{(m+n)_\gamma} \quad (42)$$

Uit formule (42) volgt dat M onafhankelijk is van gamma, mits de gamma van de fotografische plaat in de omgeving van de golflengte van het analyse-element gelijk is aan de gamma van de fotografische plaat in de omgeving van de inwendige standaardlijn.

Voor het toepassen van de quantitative bepaling van een analyse-element van een serie ijkmonsters met behulp van de methode van de variabele inwendige standaard, is het noodzakelijk,

dat met behulp van een reeks ijkmonsters een schatting gemaakt wordt van de constanten m , M en A van formule (33) of m_γ , M en A van formule (38). De ijkmonsters kan men betrekken uit de serie monsters die voor het kwantitatieve onderzoek in aanmerking komen. Van deze ijkmonsters kan men zowel de concentratie van de inwendige standaard, als die van het analyse-element colorimetrisch bepalen. De concentratie van het analyse-element kan men echter ook bepalen met behulp van de additiemethode. Nadat men van de betreffende serie ijkmonsters $z(c_1, c_2)$ of $h(c_1, c_2)$ vastgesteld heeft, kan men uit de aldus verkregen gegevens, door middel van de vereffening van de waarnemingsuitkomsten met de methode van de kleinste kwadraten m (of m_γ), M en A schatten. Dit resultaat kan men ook bereiken door gebruik te maken van synthetische ijkmonsters, waaraan de gewenste hoeveelheden van zowel het analyse-element als de inwendige standaard in een oplopende reeks zijn toegevoegd.

Na het uitvoeren van de zojuist beschreven voorbereidende werkzaamheden, kan men overgaan tot de kwantitatieve bepaling van het analyse-element van de betreffende serie monsters. Immers van elk monster dat moet worden onderzocht kan men een schatting maken van de bijbehorende concentratie c_2 van de inwendige standaard en de relatieve zwarting $z(c_1, c_2)$ of $h(c_1, c_2)$. Substitutie van de gevonden c_2 en $z(c_1, c_2)$ of $h(c_1, c_2)$ in formule (33) of (38), waarvan de constanten m (of m_γ), M en A via de voorbereidende werkzaamheden geschat werden, geeft na enige berekening een schatting van de concentratie van het analyse-element. De berekening kan men versnellen door in een grafiek $\log c_2$ uit te zetten tegen $f(c_2) = M \log c_2 + A$. In deze grafiek kan men bij een willekeurige waarde van c_2 de bijbehorende waarde $f(c_2)$ direct aflezen. De berekening van $f(c_2)$ uit $M \log c_2 + A$ komt daardoor te vervallen.

In het beginstadium van de kwantitatieve spectraalanalyse was het gebruikelijk de kwantitatieve bepaling van een analyse-element in een monster, waarvan een constante hoeveelheid van een inwendige standaard werd toegevoegd, grafisch uit te voeren met behulp van een ijklijn. In een verder gevorderd stadium heeft zich hieruit de methode van de variabele inwendige standaard ontwikkeld. Het kenmerk van deze methode is, dat de inwendige standaard reeds in de te onderzoeken serie monsters aanwezig is en derhalve beschouwd kan worden als een continue variabele grootte. Aangezien bij elke waarde van c_2 een ijklijn behoort van het analyse-element, zou men dus voor de grafische bepaling van het gehalte van het analyse-element in een serie monsters moeten beschikken over een continue collectie ijklijnen van het analyse-element. Inplaats daarvan heeft men een methode ontwikkeld, met behulp waarvan het mogelijk is uit de gemeten relatieve zwarting $z(c_1, c_2)$ of $h(c_1, c_2)$ de concentratie c_1 van het analyse-element te berekenen zonder gebruik te maken van de ijklijn c_2 . Bij deze methode heeft men op de eerste plaats de collectie ijklijnen c_2 vervangen door één bepaalde ijklijn c_2^* uit bovengenoemde collectie. Nadat men met behulp van een serie ijkmon-

sters een schatting gemaakt heeft van de constanten m (of $m\gamma$), M en A van formule (33) (of (38)) is het mogelijk bij elke waarde van c_2 , dus ook voor het geval dat c_2 de waarde c_2^* aanneemt, de constanten van de betreffende ijklijn te schatten. Op de tweede plaats berekent men het getal $d(c_2, c_2^*)$ dat bij de gemeten relatieve zwarting $z(c_1, c_2)$ moet worden opgeteld, om als resultaat te krijgen de relatieve zwarting $z(c_1, c_2^*)$, die men gevonden zou hebben, indien de concentratie van de inwendige standaard c_2^* geweest zou zijn inplaats van c_2 . Tenslotte vindt men met de ijklijn c_2^* de bijbehorende waarde c_1 van $z(c_1, c_2^*)$. Voor het toepassen van bovengenoemde berekeningsmethode is het noodzakelijk, dat men zowel c_2 als c_2^* kent. Hieraan wordt voldaan door c_2 (colorimetrisch) te bepalen, terwijl men voor c_2^* een waarde aanneemt die bij benadering gelijk is aan de gemiddelde concentratie van de inwendige standaard van de serie monsters, die voor het onderzoek in aanmerking komen.

Voor het berekenen van de correctiefactor $d(c_2, c_2^*)$ beschikt men over twee methoden.

1. Het gebruik van een correctielijn.

Substitutie van de paren (c_1, c_2) en (c_1, c_2^*) in formule (33) geeft het volgende stelsel vergelijkingen:

$$\log c_1 = m z(c_1, c_2) + M \log c_2 + A$$

$$\log c_1 = m z(c_1, c_2^*) + M \log c_2^* + A$$

Eliminatie van $\log c_1$ en A geeft:

$$z(c_1, c_2^*) - z(c_1, c_2) = (m+n)^{-1} \log c_2 - (m+n)^{-1} \log c_2^* \quad (43)$$

Stel

$$z(c_1, c_2^*) - z(c_1, c_2) = d(c_2, c_2^*) \quad \text{of} \quad (44)$$

$$z(c_1, c_2) + d(c_2, c_2^*) = z(c_1, c_2^*) \quad (45)$$

Substitutie van (44) in (43) geeft nu:

$$d(c_2, c_2^*) = (m+n)^{-1} \log c_2 - (m+n)^{-1} \log c_2^* \quad (46)$$

De correctielijn die voldoet aan vergelijking (46) is grafisch voorgesteld in figuur 4.1. In figuur 4.2 vindt men het bijbehorende stelsel ijklijnen c_2 en c_2^* , waarvan het verticale verschil gelijk is aan $d(c_2, c_2^*)$.

De formules (47) en (48) zijn gelijkwaardig aan respectievelijk de formules (44) en (46).

$$h(c_1, c_2^*) - h(c_1, c_2) = \frac{d(c_2, c_2^*)}{\gamma} = d'(c_2, c_2^*) \quad (47)$$

$$d'(c_2, c_2^*) = ((m+n)\gamma)^{-1} \log c_2 - ((m+n)\gamma)^{-1} \log c_2^* \quad (48)$$

DAVIDSON en MITCHELL (1940), SCOTT (1946) en SMIT (1952) publiceerden verschillende correctielijnen die grafisch werden bepaald. Deze correctielijnen voldoen aan vergelijking (48).

2. Het gebruik van een lijn die het verband geeft tussen de concentratie van het analyse-element en de concentratie van de inwendige standaard, bij gelijke zwartingen van het betreffende spectraallijnenpaar.

Als men aan een collectie monsters met concentratie c_{11} , c_{12} , c_{13} . . . van het analyse-element een concentratiereeks toevoegt van de inwendige standaard, krijgt men de beschikking over twee stelsels ijklijnen.

Het eerste stelsel wordt gekenmerkt door een aantal onderling evenwijdige ijklijnen c_2 van het analyse-element bij verschillende concentraties van de inwendige standaard.

Het tweede stelsel wordt gekenmerkt door een aantal onderling evenwijdige ijklijnen c_1 van de inwendige standaard bij concentraties c_{11} , c_{12} , c_{13} . . . van het analyse-element.

De snijpunten van bovengenoemde stelsels ijklijnen met de betreffende assen, waarop de concentraties van het analyse-element of de inwendige standaard zijn uitgezet, behoren tot de lijn, die het verband geeft tussen de concentraties van het analysepaar bij gelijke zwartingen. De vergelijking van deze lijn, die grafisch is voorgesteld als lijn s in figuur 4.3, volgt uit vergelijking (33) door voor $z(c_1, c_2)$ het getal nul in te vullen.

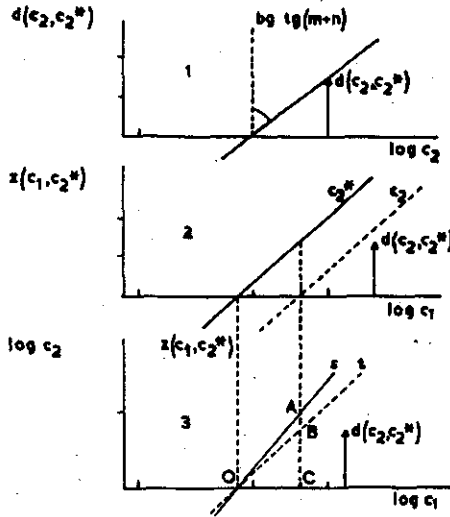
$$\log c_2 = P \log c_1 - PA \quad (49)$$

Uit bovenstaande vergelijking blijkt, dat de richtingscoëfficiënt onafhankelijk is van de gamma van de fotografische plaat.

De coördinaten van de punten die behoren tot de lijn s verkrijgt men via vereffening van bovengenoemde stelsels onderling evenwijdige lijnen. Het vraagstuk van de vereffening van een stelsel evenwijdige lijnen is behandeld in 2.7.

Substitutie van de aldus gevonden snijpunten van de ijklijnen met de as waarop de concentratie is afgebeeld in vergelijking (49) geeft na vereffening schattingen voor P en PA , dus ook voor A en M . Hierbij dient opgemerkt te worden dat het maken van een schatting van de parameters A en M ook mogelijk geweest zou zijn door, bij de vereffening van de waarnemingsuitkomsten met behulp van de methode van de kleinste kwadraten, gebruik te maken van formule (33). In beide gevallen vindt men hetzelfde resultaat;

Figuur 4.2 is op zodanige wijze geschoven op figuur 4.3 dat de assen waarop de concentraties van het analyse-element zijn uitgezet, volledig samenvallen. De ijklijn c_2^* van figuur 4.2 vindt men in figuur 4.3 terug als de stippellijn t , terwijl de lijn c_2 van figuur 4.2 in figuur 3 gemakshalve is weggelaten. De gestippelde verticale lijnen van figuur 4.3 corresponderen met de verticale as van figuur 4.2.



Figuur 4

- Onderlinge samenhang tussen een stelsel evenwijdige ijklijnen.
- 4.1 De correctielijn. Relatie tussen de concentratie c_2 van de inwendige standaard en de correctiefactor $d(c_2, c_2^*)$.
 - 4.2 Ijklijnen c_2 en c_2^* van het analyse-element c_1 . Het verticale verschil tussen de lijnen c_2 en c_2^* bedraagt $d(c_2, c_2^*)$.
 - 4.3 Lijn s : relatie tussen de concentraties van het analysepaar bij gelijke relatieve zwartingen, dus onder voorwaarde dat $z(c_1, c_2) = 0$.
Lijn z : ijklijn c_2^* van het analyse-element (zie figuur 4.2).

Uit figuur 4.3 volgt vanwege de lijn s , die voldoet aan vergelijking (49):

$$P = \frac{AC}{OC} = \frac{m+n}{m} \text{ of } OC = \frac{m}{m+n} AC \quad (50)$$

Uit figuur 4.2 of 4.3 volgt vanwege de lijn c_2^* :

$$OC = m \cdot BC \quad (51)$$

Uit (50) en (51) volgt na enige herleiding:

$$BC = (m+n)^{-1} AC \quad (52)$$

Uit figuur 4.3 volgt ook vanwege de lijn s :

$$AC = \log c_2 - \log c_2^* \quad (53)$$

zodat formule (52) overgaat in:

$$BC = (m+n)^{-1} \log c_2 - (m+n)^{-1} \log c_2^* \quad (54)$$

Vergelijking (54) is volkomen identiek met formule (46). Hieruit volgt dat:

$$BC = d(c_2, c_2^*) \quad (55)$$

Met behulp van de lijnen s en t van figuur 4.3 is het mogelijk de correctiefactor te bepalen en de correctielijn op te stellen.

Indien men bij het meten van de relatieve zwarting $h(c_1, c_2)$ gebruikt in plaats van $z(c_1, c_2)$, dan gaat in figuur 4 bg $tg(m+n)$ over in $bg\ tg(m+n)_y$, terwijl $d(c_2, c_2^*)$ overgaat in $d'(c_2, c_2^*)$. De lijn s van figuur 4.3 blijft onveranderd.

Resumerend kan gezegd worden dat voor het toepassen van de methode van de variabele inwendige standaard ijkmonsters noodzakelijk zijn. Deze kan men het beste betrekken uit de collectie monsters, die voor het onderzoek in aanmerking komen. Van deze ijkmonsters kan men de concentratie van de inwendige standaard colorimetrisch bepalen, en die van het analyse-element spectrografisch met behulp van de additiemethode, waarvan de grondslag in het volgende hoofdstuk behandeld wordt. Na vereffening van de aldus verkregen gegevens met formule (33) als uitgangspunt, is het mogelijk de constanten m, M en A te schatten. Nu kan het quantitative onderzoek in de collectie monsters worden uitgevoerd met behulp van de formule (33), dus zonder gebruik te maken van een ijklijn.

Als gevolg van de zojuist geschetste proefopzet van de voorbereidende werkzaamheden kan men het vraagstuk van de methode van de variabele inwendige standaard ook op een andere wijze oplossen. Door de toepassing van de additiemethode voor het bepalen van het gehalte van het analyse-element van de betreffende ijkmonsters krijgt men uiteraard de beschikking over een stelsel onderling evenwijdige ijklijnen van het analyse-element. Het is zonder meer duidelijk, dat het stelsel ijklijnen van de inwendige standaard ontbreekt, aangezien men de concentratie van de inwendige standaard niet gevarieerd heeft bij bepaalde waarden van het analyse-element.

Een schatting van de constanten van formule (33) kan men ook maken door vereffening van het stelsel ijklijnen van het analyse-element. Het grote voordeel hiervan is, dat men daardoor een goed inzicht krijgt over de onderlinge samenhang van het stelsel. Immers door de snijpunten van de ijklijnen met de as waarop de concentratie van het analyse-element is afgebeeld logaritmisch uit te zetten tegen de bijbehorende concentraties van de inwendige standaard, krijgt men lijn s van figuur 4.3. De spreiding van de lijn s is een maat voor de nauwkeurigheid, waarmede de voorbereidende werkzaamheden zijn uitgevoerd.

2.6.2 Combinatie van formule (7): $c = a \cdot i^m$ en formule (21):

$$Z(c_1, c_2) = Z(i_1, i_2) = \frac{\log i_1}{\log i_2}$$

Het principe van de methode van de variabele inwendige stan-

daard, dat in 2.6.1 behandeld is, blijft onveranderd.
 Uit de formules (27) en (28) volgt na enige herleiding:

$$Z(c_1, c_2) = \frac{\log c_1 - A_1}{M \log c_2 - A_2} \quad (56)$$

$$Z(c_2, c_1) = \frac{\log c_2 - PA_2}{P \log c_1 - PA_1} \quad (57)$$

$$Z(c_1, c_2) \cdot Z(c_2, c_1) = 1 \quad (58)$$

waarbij:

$$\begin{aligned} A_1 &= \log a_1 & A_1 - A_2 &= A \\ A_2 &= M \log a_2 & M \cdot P &= 1 \end{aligned} \quad (59)$$

Uit (56) volgt:

$$\log c_1 = (M \log c_2 - A_2) Z(c_1, c_2) + A_1 \quad (60)$$

Stel:

$$M \log c_2 - A_2 = \varphi(c_2) \quad (61)$$

Nu gaat (60) over in:

$$\log c_1 = \varphi(c_2) Z(c_1, c_2) + A_1 \quad (62)$$

De grafische voorstelling, die voldoet aan vergelijking (62), wordt ijklijn genoemd. Daarbij is de richtingscoëfficiënt afhankelijk van de concentratie van de inwendige standaard. Bij het toepassen van deze methode met een variabele inwendige standaard krijgt men een bundel ijklijnen, die door een punt gaan.

Met behulp van ijkmonsters, waarvan men c_1 spectrografisch, met de additiemethode, en c_2 colorimetrisch kan bepalen, is het mogelijk een schatting te maken van de constanten van formule (60). Het vereffeningsprobleem kan men vereenvoudigen door formule (60) te schrijven als volgt:

$$Z(c_2, c_1) \log c_1 = M \log c_2 - A_2 + Z(c_2, c_1) A_1 \quad (63)$$

Indien men $Z(c_2, c_1) \log c_1$ uitzet tegen $Z(c_2, c_1)$, dan krijgt men een stelsel onderling evenwijdige lijnen met richtingscoëfficiënt A_1 .

Voor vergelijking (63) kan men schrijven:

$$Z(c_2, c_1) \log c_1 = \varphi(c_2) + Z(c_2, c_1) A_1 \quad (64)$$

Door middel van vereffening van bovengenoemd stelsel evenwijdige lijnen kan men $\varphi(c_2)$ en A_1 schatten. Door gebruik te maken van formule (61) kan men tenslotte A_2 en M schatten.

Bij de toepassing van de methode van de variabele inwendige standaard gaan we uit van een monster (c_1, c_2) . Van dit monster kan men c_2 colorimetrisch bepalen en $Z(c_1, c_2)$ meten. Substitutie van c_2 en $Z(c_1, c_2)$ in formule (60) geeft na enige berekening een schatting van c_1 . Deze berekening kan men vereenvoudigen door $\log c_2$ uit te zetten tegen $\varphi(c_2)$. Bij elke waarde van c_2 kan men $\varphi(c_2)$ grafisch bepalen.

Substitutie van (c_1, c_2) en (c_1, c_2^*) in formule (62) geeft een stelsel vergelijkingen, waaruit men $\log c_1$ en A_1 kan elimineren. Het resultaat van deze eliminatie is als volgt:

$$Z(c_1, c_2^*) = \frac{1}{\varphi(c_2^*)} \varphi(c_2) Z(c_1, c_2) \quad (65)$$

De correctielijn, die voldoet aan vergelijking (65) is het verband tussen $Z(c_1, c_2^*)$ en $\varphi(c_2) Z(c_1, c_2)$. De grootte $\varphi(c_2^*)$ is een constante.

Het gebruik van een ijklijn c_2^* met een correctielijn, die voldoet aan vergelijking (65), heeft geen zin, omdat zowel in formule (62) als (65) de term $\varphi(c_2) Z(c_1, c_2)$ voorkomt.

In 2.5 zijn enige bezwaren geopperd tegen de definitie van JAYCOX en PRESCOTT. Hieraan kan nog worden toegevoegd, dat het vraagstuk van de variabele inwendige standaard nog gecompliceerder wordt vanwege het convergeren van het stelsel ijklijnen naar een bepaald punt. Volledigheidshalve wordt er op gewezen, dat ook het vraagstuk van de additiemethode met constante of variabele inwendige standaard zeer gecompliceerd is.

2.6.3 Combinatie van formule (8): $c \cdot \exp(bc) = a^i$ met formule

$$(20): z(c_1, c_2) = z(i_1, i_2) = \log \left(\frac{i_1}{i_2} \right)$$

Toepassing van formule (8) voor het analyse-element en de inwendige standaard geeft tenslotte de volgende vergelijking:

$$\beta_1 c_1 + \log c_1 = z(c_1, c_2) + \beta_2 c_2 + \log c_2 + \delta \quad (66)$$

Uit bovenstaande formule volgt, dat het verband tussen c_1 en $z(c_1, c_2)$ bij een constante waarde van c_2 een ijk-kromme voorstelt.

Met behulp van een serie ijkmonsters kan men een schatting maken van de constanten β_1 , β_2 en δ .

Bij de toepassing van de methode van de variabele inwendige standaard kan men c_2 colorimetrisch bepalen en $z(c_1, c_2)$ meten.

Stel:

$$\beta c + \log c = f(c) \quad (67)$$

Uit formule (67) volgt, dat formule (66) geschreven kan worden als:

$$f(c_1) = z(c_1, c_2) + f(c_2) + \delta \quad (68)$$

Het berekenen van c_1 uit de gegevens moet grafisch worden uitgevoerd. Door c_2 uit te zetten tegen $f(c_2)$ vindt men bij elke waarde van c_2 de bijbehorende waarde van $f(c_2)$. Substitutie van de aldus gevonden waarde van $f(c_2)$ in vergelijking (68) geeft na enige berekening een schatting van $f(c_1)$. Met behulp van een andere grafiek, waarin volgens vergelijking (67) c_1 is uitgezet tegen $f(c_1)$, vindt men tenslotte de bijbehorende waarde c_1 van $f(c_1)$. De bovengenoemde grafieken, die voldoen aan vergelijking (67) zijn onafhankelijk van $z(c_1, c_2)$. Hieruit volgt, dat de grafische methode, waarbij gebruik gemaakt wordt van een ijklijn c_2^* met een correctiefactor om $z(c_1, c_2)$ om te zetten in $z(c_1, c_2^*)$, komt te vervallen.

De absorptieformule wordt meestal gebruikt om eventuele storende absorptie van spectraallijnen op te sporen. Dit kan worden nagegaan door de relatieve zwarting te meten van een spectraallijnenpaar afkomstig van eenzelfde element. Formule (66) gaat dan over in:

$$z(c_1, c_1) = (\beta_1 + \beta_2) c_1 + \delta \quad (69)$$

Bij afwezigheid van storende zelfabsorptie bestaat er geen verband tussen $z(c_1, c_1)$ en c_1 , dus $\beta_1 + \beta_2 = 0$. DE BOER (1940) heeft bovenstaande formule toegepast voor het meten van atoomabsorptie van lood- en tinlijnen in een vonk.

Resumerend kan gezegd worden, dat de absorptieformule enerzijds kan worden toegepast voor het meten van atoomabsorptie volgens formule (69) en anderzijds voor het kwantitatieve onderzoek met de afgeleide formule (66) als uitgangspunt. Indien uit een experiment mocht blijken, dat voor een bepaald onderzoek de formule van LOMAKIN de voorkeur verdient als uitgangspunt voor het kwantitatieve onderzoek, kan de absorptieformule worden gebruikt om na te gaan of eventuele storende zelfabsorptie de oorzaak is, dat niet voldaan wordt aan de relatie $c = a \cdot i$. Indien uit een experiment mocht blijken, dat voor een bepaald onderzoek met beide formules even nauwkeurig gewerkt kan worden, dan kan men op grond van praktische overwegingen het beste uitgaan van de formule van LOMAKIN. De voordelen hiervan zijn, dat men enerzijds te maken heeft met een rechte ijklijn en anderzijds met het feit, dat het vraagstuk van de methode van de variabele inwendige standaard minder gecompliceerd is. De absorptieformule kan dan worden toegepast voor het opsporen van eventuele storende zelfabsorptie. Als men voor het bijbehorende element een groter concentratie-interval kiest, zal waarschijnlijk deze for-

mule bij een optredende zelfabsorptie beter tot zijn recht kunnen komen. Bij gebruik van een klein concentratie-interval is het zeer goed mogelijk, dat de kromme bij benadering vervangen kan worden door een rechte lijn. In feite past men in dit geval de formule van LOMAKIN toe.

2.7 Vereffening van een stelsel evenwijdige lijnen

Veronderstel:

w = aantal evenwijdige lijnen

n_l = punten van de l -de lijn, $l = (1, 2, 3, \dots, l \dots w)$

$N = \sum n_l$ voor $l = (1, 2, \dots, l \dots w)$; aantal waarnemingen

$M = w + 1$; aantal te bepalen parameters

Voor de vereffening van w onderling evenwijdige lijnen is het allereerst noodzakelijk een lineaire relatie op te stellen, die $w+1$ parameters bevat; verder kan men hieruit met behulp van de methode van de kleinste kwadraten de betreffende parameters schatten. Tenslotte is het mogelijk uit de aldus verkregen gegevens de variantie van het stelsel evenwijdige lijnen te berekenen.

De lineaire relatie kan worden voorgesteld door:

$$y = m x + \sum_{l=1}^w R_l \cdot q_l \quad (70)$$

De uitdrukking voor de afwijking van formule (70) is:

$$v = y - m x - \sum_{l=1}^w R_l \cdot q_l \quad (71)$$

De punten van de eerste lijn voldoen aan de vergelijkingen (70) en (71) voor $R_l = 1$, voor $l = 1$ en $R_l = 0$ voor $l \neq 1$.

De punten van de l -de lijn voldoen aan de vergelijkingen (70) en (71) voor $R_l = 1$, voor $l = l$ en $R_l = 0$ voor $l \neq l$.

De punten van de laatste lijn voldoen aan de vergelijkingen (70) en (71) voor $R_l = 1$, voor $l = w$ en $R_l = 0$ voor $l \neq w$.

De normaal vergelijkingen zijn:

$$\sum xy = m \sum xx + \sum_{l=1}^w q_l \sum x_l \quad (72)$$

$$\sum y_l = m \sum x_l + n_l \cdot q_l \quad \text{voor } l = (1, 2, \dots, l \dots w)$$

Hieruit volgt, dat:

$$\bar{m} = \frac{\Sigma xy - \sum_{l=1}^w \frac{\Sigma x_l \cdot \Sigma y_l}{n_l}}{\Sigma xx - \sum_{l=1}^w \frac{\Sigma x_l \cdot \Sigma x_l}{n_l}} = \frac{\Sigma xy - \sum_{l=1}^w n_l \bar{x}_l \bar{y}_l}{\Sigma xx - \sum_{l=1}^w n_l \bar{x}_l \bar{x}_l} \quad (73)$$

waarbij:

Σxx en Σxy ge sommeerd worden over alle waarnemingen N .
 Σx_l en Σy_l gesommeerd worden voor de punten van de l -de lijn.
 Substitutie van m uit vergelijking (73) in (72) geeft:

$$\bar{q}_l = \bar{y}_l - \bar{m} \bar{x}_l \text{ voor } l = (1, 2, \dots, l, \dots, w)$$

De variantie van het stelsel evenwijdige lijnen is bepaald door:

$$S(\sigma^2) = \frac{\Sigma vv}{N-M} \quad (74)$$

De variantie voor \bar{m} wordt bepaald door:

$$S(\sigma_{\bar{m}}^2) = \frac{1}{\Sigma x^2 - \sum_{l=1}^w \frac{\Sigma x_l \Sigma x_l}{n_l}} S(\sigma^2) \quad (75)$$

3. DE ADDITIEMETHODE MET CONSTATE EN VARIABELE INWENDIGE STANDAARD

3.1 *Probleemstelling*

De additiemethode berust op het volgende principe:

Een onbekend monster met concentratie x van het te analyseren element en een bepaalde concentratie van de inwendige standaard, - reeds aanwezig of toegevoegd -, wordt gesplitst in een aantal deelmonsters van gelijke gewichtshoeveelheid. Aan deze deelmonsters wordt een oplopende reeks $0, a, 2a \dots$ van het analyse-element toegevoegd, waardoor de concentraties van het analyse-element over gaan in $x, x+a, x+2a \dots$, terwijl de concentratie van de inwendige standaard constant blijft.

Na excitatie van de monsters in de boog en ontwikkeling van de fotografische plaat, is het mogelijk de bijbehorende relatieve zwartingen van het spectraallijnenpaar te meten.

Met behulp van de formules van LOMAKIN of de absorptieformule als uitgangspunt is het mogelijk x te berekenen.

De additiemethode wordt soms gecombineerd met de halveringsmethode. Het kenmerk van de halveringsmethode is, dat men uit het monster met concentratie x van het analyse-element een aantal deelmonsters bereidt, waarvan de concentraties van het analyse-element een reeks vormen met reden $1/2$. Het halveren van de concentratie kan het beste worden uitgevoerd met behulp van koolpoeder, waaraan de inwendige standaard in gelijke concentratie als die van het oorspronkelijke monster wordt toegevoegd. De halveringsmethode geeft een schatting van de richtingscoëfficiënt van de ijklijn van het analyse-element, waardoor de berekening van x uit de gegevens van de additiemethode vereenvoudigd wordt.

In 3.2 en 3.3 wordt respectievelijk de theorie van de additiemethode met constante en variabele inwendige standaard behandeld met de formules van LOMAKIN als uitgangspunt. De theorie van de additiemethode met constante inwendige standaard is onafhankelijk van de definitie van het begrip relatieve zwarting. Voor de additiemethode met de variabele inwendige standaard is echter een bespreking nodig, afhankelijk van de definitie van het begrip relatieve zwarting.

3.2 *De additiemethode met constante inwendige standaard*

De formulering van de additiemethode is als volgt:

$$\log(x + na) = m F(x + na) + q \quad (76)$$

x is het onbekende gehalte van het analyse-element in het oorspronkelijke monster; $x + na$ is de concentratie van het analyse-element in het monster ($x + na$) voor $n = 0, 1, 2, \dots$.

$F(x + na)$ is de gemeten relatieve zwarting van het monster ($x + na$) en m en q zijn constanten van de ijklijn.

Voor het oplossen van x , m en q uit vergelijking (76) komen vijf methoden in aanmerking, die achtereenvolgens besproken zullen worden.

3.2.1 De methode van de kleinste kwadraten

Indien men de methode van de kleinste kwadraten toepast op formule (76), dan ontstaan niet-lineaire normaal vergelijkingen, die moeilijk opgelost kunnen worden. De oplossing is goed uitvoerbaar als men in vergelijking (76) voor één van de parameters, bij voorkeur de m of de x , een bepaalde aangenomen waarde substitueert. Vervolgens berekent men hieruit de overige constanten van de lijn, alsmede de spreiding. Door deze berekeningen te herhalen voor verschillende aangenomen waarden van de betreffende parameter is het mogelijk uit te zoeken bij welke gekozen waarde de spreiding van de lijn minimaal is.

Wil men x rechtstreeks bepalen of een ijklijn opstellen op basis van slechts één monster uit de collectie, dan is de keuze van x als substituent het meest aantrekkelijk. De uit te voeren berekeningen voor een aantal aangenomen waarden van x , leidt tot het volgende overzicht:

$$S(m_1); S(q_1); S(\sigma_1) \text{ lijn } | x = x_1$$

$$S(m_2); S(q_2); S(\sigma_2) \text{ lijn } | x = x_2$$

$$S(m_3); S(q_3); S(\sigma_3) \text{ lijn } | x = x_3$$

Met behulp van bovengenoemd overzicht vindt men bij welke aangenomen waarde van x de spreiding van de betreffende lijn minimaal is.

Wil men een ijklijn opstellen op basis van enige monsters x , y, \dots uit de collectie, dan is de keuze van m als substituent het meest aantrekkelijk. Bij deze berekeningsmethode hoort het volgende overzicht:

$$S(x_1); S(y_1) \dots S(m_1); S(q_1); S(\sigma_1) \text{ lijn } | m = m_1$$

$$S(x_2); S(y_2) \dots S(m_2); S(q_2); S(\sigma_2) \text{ lijn } | m = m_2$$

$$S(x_3); S(y_3) \dots S(m_3); S(q_3); S(\sigma_3) \text{ lijn } | m = m_3$$

Het overzicht geeft de ijklijn, waarvan de spreiding minimaal is.

Substitutie van $(x + n_1a)$ en $(x + n_2a)$ met de bijbehorende relatieve zwartingen $F(x + n_1a)$ en $F(x + n_2a)$ voor $m = m_1$ in vergelijking (76) geeft na enige herleiding de volgende vergelijking:

$$\log \frac{x + n_2 a}{x + n_1 a} = m_1 \{F(x + n_2 a) - F(x + n_1 a)\} \quad (77)$$

Men vindt dan tenslotte:

$$x \left\{ (n_1, n_2); m = m_1 \right\} = \frac{n_2 a - n_1 a \cdot t(n_1, n_2)}{t(n_1, n_2) - 1} \quad (78)$$

waarbij:

$$t(n_1, n_2) = {}^{10}\exp m_1 \{F(x + n_2 a) - F(x + n_1 a)\} \quad (79)$$

$$n_1 = 0, 1, 2, \dots, n_2 - 1$$

$$n_2 = 1, 2, \dots, n_2 - 1, n_2$$

Uit het bovenstaande volgt, dat men x uit de volgende combinaties kan berekenen:

$(n_1, n_2) = (0, n_2)$ worden genoemd combinaties van de eerste orde
 $(n_1, n_2) = (1, n_2)$ " " " " " tweede "
 $(n_1, n_2) = (n_2 - 1, n_2)$ " " " " " n_2 -de "

Voor het geval men x berekent uit de combinaties van de eerste orde, gaat formule (78) over in:

$$x \left\{ (0, n_2); m = m_1 \right\} = \frac{n_2 a}{t(0, n_2) - 1} \quad (80)$$

Met behulp van tabel 1 kan men de noemer van bovengenoemde vergelijking snel berekenen.

Indien men x berekent uit de combinaties van hogere orde, dan wordt de noemer van de breuk van vergelijking (78) kleiner, zodat de kans op het maken van fouten groter wordt. Daarom is het aan te bevelen de berekeningen van x te beperken tot de combinaties van de eerste orde. Hieruit kan men x berekenen.

Ter illustratie geven we in tabel 2 een voorbeeld.

De laatste kolom van bovengenoemde tabel bevat de teruggezochte logaritmen van $F(x+n \cdot 20)$.

Een overzicht van de uitgevoerde berekeningen vindt men in tabel 3.

Uit tabel 3 volgt, dat 1.125 als aangenomen waarde van m een minimale spreiding van de lijn oplevert. De bijbehorende waarde van x bedraagt 29.

Tabel 1 (t-1) tabel

log t	t-1	log t	t-1	log t	t-1	log t	t-1	log t	t-1	log t	t-1	log t	t-1	log t	t-1
0.20	0.59	0.40	1.51	0.60	2.98	0.80	5.31	1.00	9.00	1.20	14.9	1.40	24.1	1.60	38.8
0.21	0.62	0.41	1.57	0.61	3.08	0.81	5.48	1.01	9.30	1.21	15.3	1.41	24.7	1.61	39.8
0.22	0.66	0.42	1.63	0.62	3.17	0.82	5.62	1.02	9.50	1.22	15.6	1.42	25.3	1.62	40.7
0.23	0.71	0.43	1.69	0.63	3.27	0.83	5.76	1.03	9.76	1.23	16.0	1.43	25.9	1.63	41.7
0.24	0.74	0.44	1.76	0.64	3.37	0.84	5.92	1.04	10.0	1.24	16.4	1.44	26.5	1.64	42.7
0.25	0.78	0.45	1.82	0.65	3.47	0.85	6.08	1.05	10.22	1.25	16.8	1.45	27.2	1.65	43.7
0.26	0.82	0.46	1.89	0.66	3.57	0.86	6.25	1.06	10.5	1.26	17.2	1.46	27.9	1.66	44.7
0.27	0.86	0.47	1.95	0.67	3.67	0.87	6.42	1.07	10.8	1.27	17.7	1.47	28.5	1.67	45.7
0.28	0.91	0.48	2.02	0.68	3.79	0.88	6.59	1.08	11.1	1.28	18.1	1.48	29.2	1.68	46.9
0.29	0.95	0.49	2.09	0.69	3.89	0.89	6.76	1.09	11.4	1.29	18.5	1.49	29.9	1.69	47.9
0.30	1.00	0.50	2.16	0.70	4.01	0.90	6.94	1.10	11.6	1.30	19.0	1.50	30.7	1.70	49.1
0.31	1.05	0.51	2.24	0.71	4.13	0.91	7.13	1.11	11.9	1.31	19.4	1.51	31.4	1.71	50.3
0.32	1.10	0.52	2.31	0.72	4.25	0.92	7.32	1.12	12.2	1.32	19.9	1.52	32.1	1.72	51.5
0.33	1.14	0.53	2.39	0.73	4.37	0.93	7.51	1.13	12.5	1.33	20.4	1.53	32.9	1.73	52.7
0.34	1.19	0.54	2.47	0.74	4.50	0.94	7.71	1.14	12.8	1.34	20.9	1.54	33.4	1.74	54.0
0.35	1.24	0.55	2.55	0.75	4.62	0.95	7.91	1.15	13.2	1.35	21.4	1.55	34.5	1.75	55.2
0.36	1.30	0.56	2.63	0.76	4.76	0.96	8.12	1.16	13.5	1.36	21.9	1.56	35.3	1.76	56.6
0.37	1.34	0.57	2.72	0.77	4.89	0.97	8.33	1.17	13.8	1.37	22.5	1.57	36.2	1.77	57.9
0.38	1.40	0.58	2.81	0.78	5.03	0.98	8.55	1.18	14.2	1.38	23.0	1.58	37.1	1.78	59.3
0.39	1.46	0.59	2.89	0.79	5.17	0.99	8.77	1.19	14.5	1.39	23.6	1.59	37.9	1.79	60.7

Tabel 2

Concentratie	(n ₁ , n ₂)	F(x+n. 20)	qF(x+n. 20)
x	(0,)	-0.38	0.42
x + 20	(1, 1)	-0.18	0.66
x + 40	(2, 2)	-0.05	0.89
x + 60	(3)	+0.05	1.12

Tabel 3

Berekening van x voor verschillende aangenomen waarden van m.

Aangenomen waarde van m (n ₁ , n ₂)	1	1.1	1.125	1.2
(0, 1)	34.4	30.0	29.2	27.0
(0, 2)	35.0	30.3	29.6	26.8
(0, 3)	35.5	30.5	29.2	26.0
(1, 2)	35.3	31.3	30.0	26.5
(1, 3)	37.0	30.3	28.8	25.0
(2, 3)	40.0	31.5	27.6	22.5
S(x) gemiddeld	36.2	30.6	29.0	25.6
S(m) na vereffening	0.99	1.10	1.125	1.222
S(q) na vereffening	1.9348	1.9059	1.8937	1.8768
S(q) lijn	0.0053	0.0042	0.0034	0.0050

3.2.2 De methode van de reeksontwikkeling

CSETI (1957) ging bij de methode van de reeksontwikkeling uit van het volgende stelsel vergelijkingen:

$$\log(x + c_1) = m F(x + c_1) + q$$

$$\log(x + c_2) = m F(x + c_2) + q \quad (81)$$

$$\log(x + c_3) = m F(x + c_3) + q$$

Uit (81) volgt na enige herleiding:

$$\frac{\log \frac{x + c_3}{x + c_1}}{\log \frac{x + c_2}{x + c_1}} = \frac{m \{F(x + c_3) - F(x + c_1)\}}{m \{F(x + c_2) - F(x + c_1)\}} = \theta \quad (82)$$

Hieruit volgt:

$$\log \frac{x + c_3}{x + c_1} = \log \left(\frac{x + c_2}{x + c_1} \right)^\theta \quad (83)$$

of

$$\left(1 + \frac{c_3 - c_1}{x + c_1}\right) = \left(1 + \frac{c_2 - c_1}{x + c_1}\right)^\theta \quad (84)$$

Indien voldaan wordt aan:

$$c_1 < c_2 < 2c_1 \quad (85)$$

dan is het geoorloofd het rechterlid van vergelijking (84) volgens een reeks te ontwikkelen. CSETI vindt tenslotte de volgende formule:

$$x = \frac{1}{2} \frac{\theta(\theta - 1) (c_2 - c_1)^2}{(c_3 - c_1) - \theta(c_2 - c_1)} - c_1 \quad (86)$$

Volgens formule (82) is θ te berekenen uit de gemeten relatieve zwartingen.

Ter illustratie wordt verwezen naar het voorbeeld van tabel 2. Substitutie van de gegevens voor $(c_1, c_2, c_3) = (20, 40, 60)$ in formule (86) geeft:

$$x = \frac{1}{2} \frac{1.77 (0.77) (400)}{40 - 1.77 (20)} - 20 = 34.4$$

3.2.3 De algebraïsche methode ($p \rightarrow f(p)$ methode)

Volgens deze methode gaat men uit van het volgende stelsel vergelijkingen:

$$\begin{aligned} \log x &= m F(x) + q \\ \log(x + a) &= m F(x + a) + q' \\ \log(x + na) &= m F(x + na) + q \end{aligned} \quad (87)$$

Eliminatie van m en q geeft:

$$\frac{\log(x + a) - \log x}{\log(x + na) - \log x} = \frac{F(x + a) - F(x)}{F(x + na) - F(x)} \quad (88)$$

OERTEL (1944), GILLES en EECKHOUT (1953), EICHHOFF en MAINKA (1955) en ROSENDAHL (1955) geven een formule die gelijkwaardig is aan formule (88).

Door substitutie van:

$$x = p \cdot a \quad (89)$$

in het linkerlid van vergelijking (88) krijgt men een functie van p :

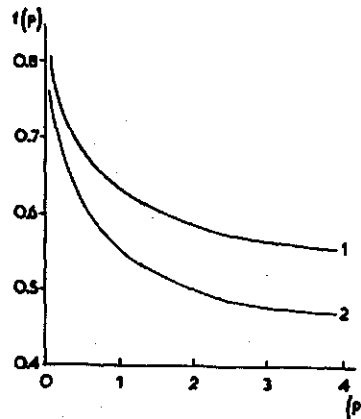
$$\frac{\log\left(1 + \frac{1}{p}\right)}{\log\left(1 + \frac{n}{p}\right)} = f(p) = \frac{F(x + a) - F(x)}{F(x + na) - F(x)} \quad (90)$$

De berekening van p (of x) uit $f(p)$ kan bijvoorbeeld voor $n = 2$

of $n = 2.5$ met behulp van figuur 5 of met behulp van tabel 4 worden uitgevoerd.

Tabel 4
 $p \rightarrow f(p)$ formule voor $n = 2$ en $n = 2.5$

p	$f(p)$ $n = 2$	$f(p)$ $n = 2.5$	p	$f(p)$ $n = 2$	$f(p)$ $n = 2.5$
0.05	0.820	0.775	0.55	0.675	0.605
0.10	0.787	0.736	0.60	0.668	0.598
0.15	0.765	0.710	0.65	0.663	0.591
0.20	0.747	0.688	0.70	0.658	0.584
0.25	0.732	0.671	0.75	0.651	0.577
0.30	0.717	0.657	0.80	0.647	0.572
0.35	0.709	0.644	0.85	0.644	0.568
0.40	0.699	0.632	0.90	0.638	0.561
0.45	0.690	0.622	0.95	0.635	0.557
0.50	0.682	0.613	1.00	0.631	0.553
1.20	0.618	0.538	3.20	0.560	0.471
1.40	0.607	0.524	3.40	0.557	0.468
1.60	0.599	0.517	3.60	0.555	0.466
1.80	0.591	0.507	3.80	0.552	0.464
2.00	0.585	0.500	4.00	0.550	0.459
2.20	0.580	0.494	5.00	0.542	0.450
2.40	0.575	0.488	6.00	0.536	0.442
2.60	0.570	0.482	7.00	0.531	0.438
2.80	0.567	0.478	8.00	0.528	0.433
3.00	0.563	0.474	9.00	0.525	0.431



Figuur 5
 De $p \rightarrow f(p)$ formule.
 5.1 Voor $n = 2$
 5.2 Voor $n = 2.5$.

Uit de gegevens van tabel 4 volgt, dat een kleine fout van $f(p)$ zeer progressief doorwerkt in de fout van p of x . Bijvoorbeeld voor $n = 2$ en $f(p) = 0.631 \pm 0.03$ vindt men voor p een waarde, die gelijk is aan 1 ± 0.40 . Een fout van 5% van $f(p)$ veroorzaakt een fout van 40% van p of x . De $p \rightarrow f(p)$ methode stelt zeer hoge eisen. Volgens ROSENDAHL wordt aan deze eisen enerzijds tegemoet gekomen door als maat voor $F(x + na)$ te nemen het gemiddelde van een groot aantal waarnemingen en anderzijds door voor a een waarde te kiezen, die bij benadering gelijk is aan x . Volgens ROSENDAHL is het aan te bevelen x als gemiddelde te berekenen van twee onafhankelijke schattingen x_1 en x_2 , hetgeen men zou kunnen bereiken met minstens vier addities. a_1, a_2, a_3 en a_4 , die een oplopende reeks vormen. De reeks $x, x + a_1, x + a_2$ levert x_1 , terwijl x_2 kan worden berekend met de reeks $x, x + a_3, x + a_4$.

Toepassing van de algebraïsche berekeningsmethode op het voorbeeld van tabel 2 geeft:

$$f(p) = \frac{-0.18 + 0.38}{0.18 + 0.38} = 0.606; n = 2.$$

Uit tabel 4 volgt:

$$p = 29/20$$

dus vanwege $a = 20$ vindt men voor x de waarde 29.

Ter illustratie wordt nu met behulp van een voorbeeld uit de literatuur een vergelijking gemaakt tussen de algebraïsche methode en de methode van de kleinste kwadraten.

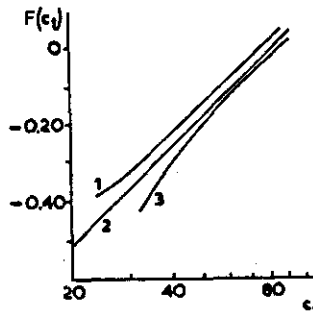
ROSENDAHL (1955) deed koperbepalingen in de modificaties rutil en anatas van TiO_2 . Zijn gegevens zijn in tabel 5 opgenomen, waaraan eigen berekeningen (rij 6, 7 en 8) werden toegevoegd.

Tabel 5

$F(x + na)$ voor Cu 3247, Ag 3280 (50 d. p. m.). Berekening van het Cu-gehalte x in anatas (a) en rutil (r) volgens ROSENDAHL (1955).

Rij	Modificatie	Anatas $F(x+na)$	Rutil $F(x+na)$
1	x	-0.556	-0.558
2	$x + 10$	-0.363	-0.351
3	$x + 25$	-0.192	-0.159
4	$x + 50$	-0.018	0.035
5	$x + 100$	0.174	0.204
6	x_1	13	10
7	x_2	11.5	5
8	gemiddeld	12.2	7.5
9	x (ROSENDAHL)	13.5	10

De relatieve zwartingen $F(x + na)$ van het analysepaar Cu 3247 en Ag 3280 (50 d. p. m.) werden minstens in 16-voud bepaald. Uit rij 6 en 9 van tabel 5 volgt, dat ROSENDAHL bij de berekening van



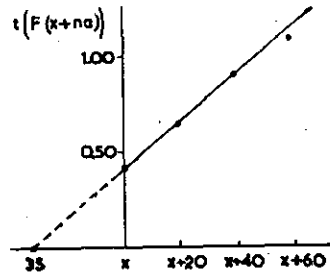
Figuur 6

Ijkkromme $\log(x + na) = mF(x + na) + q$.

6.1 Voor $x = 25$ (zie tabel 2).

6.2 Voor $x = 29$.

6.3 Voor $x = 35$.



Figuur 7. De extrapolatiemethode (zie tabel 2).

x volgens de algebraïsche methode geen gebruik gemaakt heeft van x_2 (rij 7). Tabel 6 geeft een overzicht van de uitgevoerde berekeningen met de methode van de kleinste kwadraten met x als substituent. Uit tabel 6 volgt, dat de Cu-ijkklijn in anatas een minimale spreiding heeft voor $x = 12$. De Cu-ijkklijn in rutil heeft een minimale spreiding van $x = 10$. De foutenkromme van de ijkklijn in anatas heeft een zeer scherp minimum; die van rutil heeft een minder scherp minimum. Tenslotte is de foutenkromme berekend van één Cu-ijkklijn in TiO_2 , zonder een onderscheid te maken tussen de beide modificaties anatas en rutil. Volgens tabel 7 vindt men een minimale spreiding van de lijn voor 1.31 als aangenomen waarde van m .

Niettegenstaande de grote spreiding van de punten om de lijn, is het toch mogelijk x vrij nauwkeurig te schatten.

3.2.4 De grafische substitutiemethode

Het kenmerk van deze methode volgt direct uit figuur 6. In deze figuur is $\log(x + na)$ voor $x = (25, 29, 35)$ uitgezet tegen $F(x + na)$ ontleend aan tabel 2. De grafische substitutiemethode

geeft als oplossing voor x de waarde 29, vanwege het rechtlijnig verband tussen $\log(x + na)$ en $F(x + na)$ voor $x = 29$.

Tabel 6
Foutenkrommen van de Cu-ijklijnen in anatas en rutil.

Aangenomen waarde van x	Anatas $S(\sigma)$ lijn	Rutil $S(\sigma)$ lijn
8	0.0300	0.0358
10	0.0144	0.0187
12	0.0040	0.0250
14	0.0060	0.0308
16	0.0188	

Tabel 7
Foutenkromme van één Cu-ijklijn in TiO_2 met de modificaties anatas en rutil als proefmonsters.

Aangenomen waarde van m	Schatting van x	$S(\sigma)$ van de ijklijn
1.20	$x(a) : 14.6$ $x(r) : 11.3$	0.0441
1.25	$x(a) : 13.6$ $x(r) : 10.5$	0.0416
1.31	$x(a) : 12.4$ $x(r) : 9.5$	0.0378
1.35	$x(a) : 11.8$ $x(r) : 8.9$	0.0568

Om deze methode enigszins betrouwbaar te kunnen toepassen is het gewenst gebruik te maken van minstens drie addities. Verder stelt deze methode hoge eisen aan de meting van $F(x + na)$, waaraan voldaan wordt door de metingen in veelvoud te verrichten. ADDINK (1951) geeft een voorbeeld van de grafische substitutiemethode.

3.2.5 De grafische extrapolatiemethode

Het kenmerk van deze methode is, dat de teruggezochte logaritmische $t(F(x + na))$ van $m F(x + na)$ onder voorwaarde, dat $m = 1$ op de y -as uitgezet wordt tegen $(x + na)$ op de x -as voor $n = 0, 1, 2, \dots$. Door extrapolatie vindt men x .

$$t(F(x + na)) = 10^{\log f(x + na)} \quad (91)$$

Toepassing van deze methode op het voorbeeld van tabel 2 geeft volgens figuur 7 voor x de waarde van 35. Volgens tabel 3 geeft de methode van de kleinste kwadraten voor een aangenomen waarde van m die gelijk is aan 1, hetzelfde resultaat.

Deze methode mag worden toegepast, indien $m = 1$ of indien de emissiefactor van de formules van LOMAKIN gelijk is aan 1, waarbij de relatieve zwarting gedefinieerd is als $z(x + na)$. Indien de

Tabel 8

Figuur 9. 6 pag. 225 van HARVEY "Spectrochemical Procedures 1950" in tabelvorm. Fig. 9. 6 Addition Method of analysis, showing effect of form of addition, source unit conditions, and other analytical conditions on the extrapolated percentage. All curves for same sample (See Sec. 9. 3. 3)

Intensiteitsverhoudingen $\frac{i(\text{Si})}{i(\text{Sr})}$ gemeten in dm

	c1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	x	0.094	0.120	0.140	0.158	0.175	0.196	0.219	0.242	0.285	0.319	0.413	0.455	0.510
2	x+1	0.162	0.200	0.232	0.260	0.290	0.319	0.350	0.380	0.428	0.468	0.552	0.599	0.650
3	x+2	0.231	0.280	0.326	0.364	0.402	0.440	0.480	0.512	0.562	0.605	0.682	0.728	0.780
4	m	1.01	0.99	0.98	0.99	0.99	1.00	0.99	1.00	1.01	0.99	0.94	0.99	1.02
5	x	1.35	1.53	1.55	1.55	1.58	1.60	1.70	1.78	2.05	2.25	3.13	3.37	3.70

Tabel 9

Relatieve zwartingen; de log van de intensiteitsverhoudingen (Tabel 8).

	c1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	x	-1.0289	-0.9218	-0.8539	-0.8013	-0.7570	-0.7077	-0.6596	-0.6162	-0.5452	-0.4962	-0.3940	-0.3420	-0.2924
2	x+1	-0.7905	-0.6990	-0.6343	-0.5850	-0.5376	-0.4982	-0.4559	-0.4202	-0.3686	-0.3298	-0.2581	-0.2226	-0.1871
3	x+2	-0.6364	-0.5528	-0.4868	-0.4389	-0.3958	-0.3565	-0.3188	-0.2907	-0.2503	-0.2182	-0.1662	-0.1379	-0.1079
4	x.pfp	1.55	1.55	1.55	1.58	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.65	1.70
5	m	0.92	0.98	0.98	0.98	1.00	1.02	1.06	1.11	1.22	1.29	1.58	1.69	1.83

relatieve zwarting gedefinieerd is als $h(x + na)$ dan moet $(m, \gamma) = (1, 1)$. Bij gebruik van $Z(x + na)$ als maat voor de relatieve zwarting is het meestal niet geoorloofd de grafische extrapolatiemethode toe te passen, omdat dan niet voldaan wordt aan de voorwaarde $m = 1$.

Voorbeelden van de toepassing van de grafische extrapolatiemethode vindt men in de publicaties van HARVEY (1950), AHRENS (1950, 1951, 1954) en SMIT (1952).

Dat men bij het interpreteren van de resultaten volgens de grafische extrapolatiemethode voorzichtig te werk moet gaan, kan bijvoorbeeld worden nagegaan aan de hand van het voorbeeld van HARVEY (1950) in zijn boek: „Spectrochemical Procedures" op pagina 225, figuur 9. 6. Het voorbeeld behandelt de toepassing van de grafische extrapolatiemethode voor de bepaling van het siliciumgehalte met strontium als inwendige standaard in een monster, waarvan het siliciumgehalte 1.55% bedraagt. De additiemethode werd onder verschillende excitatievoorwaarden voor het bovengenoemde monster herhaald. Figuur 9.6 van HARVEY (1950) is getabelleerd in tabel 8. De hieruit berekende bijbehorende relatieve zwartingen staan vermeld in tabel 9. Toepassing van de $p \rightarrow f(p)$ formule op de hiervoor in aanmerking komende cijfers van tabel 9, geeft een resultaat, dat beantwoordt aan de verwachtingen, dat $x = 1.55$ (tabel 9, rij 4). Blijkbaar is de variatie van de boogomstandigheden van invloed op de m van de ijklijn (tabel 9, rij 5). Hieruit volgt, dat het voor de monsters 1, 8, 9, 10, 11, 12 en 13 niet geoorloofd was de grafische extrapolatiemethode toe te passen.

3.3 De additiemethode met bekend veronderstelde variabele inwendige standaard

Om bij de behandeling van de additiemethode met bekend veronderstelde variabele inwendige standaard niet in herhalingen te vervallen, wordt in 3.3 slechts aandacht geschonken aan de methode van de kleinste kwadraten (3. 2. 1).

In 2.6.1 is aangetoond, dat er het volgende verband bestaat tussen de concentraties van het analysepaar en het zwartingsverschil:

$$\log(x + na) = m z(x + na, c_2) + M \log c_2 + A \quad (33)$$

Voor elk niveau van de inwendige standaard vindt men met formule (80) dus $S(x) | m = m_1$, die gemiddeld kunnen worden. Vervolgens vindt men volgens de methode van 2.6.1 dus $S(m)$, $S(M)$ en $S(A) | m = m_1$, alsmede de som van de kwadraten van de afwijkingen, die behoort bij formule (33) onder voorwaarde, dat $m = m_1$. Herhaling van de berekeningen voor andere waarden van m geeft de oplossing van de vraag, bij welke waarde van m de som van de kwadraten van de afwijkingen, behorende bij formule (33) minimaal is.

Men kan de berekeningen vereenvoudigen door gebruik te maken van de gegevens, die verkregen worden door vereffening van het stelsel ijklijnen van de inwendige standaard. Vanwege de relatie:

$$z(x + na, c_2) + z(c_2, x + na) = 0 \quad (92)$$

kan men vergelijking (33) na enige herleiding schrijven als:

$$\log c_2 = (m + n) z(c_2, x + na) + f(x + na) \quad (93)$$

waarbij:

$$f(x + na) = P \log(x + na) - PA \quad (94)$$

Vanwege $PM = 1$ gaat vergelijking (94) over in:

$$\log(x + na) = M f(x + na) + A \quad (95)$$

Van bovengenoemde vergelijking zijn x , M en A constanten. De variabelen zijn na en $f(x + na)$. Door het stelsel ijklijnen van de inwendige standaard, dat voldoet aan vergelijking (93) te vereffenen, krijgt men schattingen voor $f(x + na)$. Aangezien vergelijking (95) volkomen gelijkwaardig is aan vergelijking (76) wordt voor de verdere oplossing van het probleem verwezen naar respectievelijk 3.2 en 2.6.1.

Door gebruik te maken van de halveringsmethode, die in 3.3 zal worden behandeld, is het mogelijk de berekeningen te vereenvoudigen. Nadat men met de halveringsmethode een schatting van m heeft verkregen, kan men met formule (80) bij elk niveau van de inwendige standaard een schatting maken van x . Zie verder 2.6.1.

In 2.6.2 is aangetoond, dat er tussen de concentratie van het analyse-element en de zwartingsverhouding het volgende verband bestaat:

$$\log(x + na) = \varphi(c_2) Z(x + na, c_2) + A_1 \quad (62)$$

Toepassing van de methode van de kleinste kwadraten met de richtingscoëfficiënt $\varphi(c_2)$ als substituent, geeft complicaties omdat het zeer moeilijk is voor $\varphi(c_2)$ een waarde aan te nemen, die bij benadering gelijk is aan de verwachtingswaarde van $\varphi(c_2)$. Bovengenoemde moeilijkheden kan men voorkomen, door gebruik te maken van de halveringsmethode, met behulp waarvan het mogelijk is bij elke waarde van c_2 een schatting te maken van $\varphi(c_2)$. Vervolgens kan men met formule (80) bij elke waarde van c_2 dus diverse waarden van x berekenen, die daarna gemiddeld kunnen worden. Het vraagstuk is dus gereduceerd tot dat van 2.6.2.

In analogie met het voorafgaande kan men het vraagstuk van de additiemethode met variabele inwendige standaard ook oplossen

met de gegevens, die verstrekt worden door vereffening van het stelsel ijklijnen van de inwendige standaard. Door $c_1 = x + na$ en c_2 onderling te verwisselen, en door A_1 te vervangen door $PA_2 = R$, gaat vergelijking (64) over in:

$$Z(x + na, c_2) \log c_2 = R. Z(x + na, c_2) + \varphi(x + na) \quad (96)$$

waarbij:

$$\varphi(x + na) = P \log(x + na) - PA_1 \quad (97)$$

Vereffening van het stelsel evenwijdige lijnen, die voldoen aan vergelijking (96) geeft schattingen van R en $\varphi(x + na)$. Vanwege de relatie $PM = 1$ gaat vergelijking (97) over in:

$$\log(x + na) = M \varphi(x + na) + A_1 \quad (98)$$

Vergelijking (98) is volkomen gelijkwaardig aan vergelijking (76). Voor de oplossing van het probleem wordt achtereenvolgens verwezen naar 3. 2 en 2. 6. 2.

Het grote voordeel van vergelijking (98) is, dat M ongeveer gelijk is aan 1, zodat het zeer goed mogelijk is het vraagstuk op te lossen met behulp van de methode van de kleinste kwadraten met M als substitutiegrootheid zonder toepassing van de halveringsmethode.

Het is interessant om op te merken, dat eliminatie van de grootheden $\log(x + na)$ en M uit de formules (95) en (98) het volgende verband tussen $\varphi(x + na)$ en $f(x + na)$ oplevert:

$$f(x + na) - \varphi(x + na) = PA_2 = R \quad (99)$$

Uit bovenstaande vergelijking volgt, dat het verschil tussen $f(x + na)$ en $\varphi(x + na)$ constant is.

3.4 De halveringsmethode

Een monster met concentratie $X = x + na$ van het analyse-element en concentratie c_2 van de inwendige standaard, mengt men met een gelijke gewichtshoeveelheid spectrochemisch zuiver koolpoeder, waaraan een hoeveelheid van de inwendige standaard is toegevoegd, die gelijk is aan c_2 . De concentratie van het analyse-element van het eerste mengmonster gaat dan over in $1/2 X$. Met dit mengmonster als uitgangspunt kan men een tweede mengmonster maken, waarvan de concentratie van het analyse-element gelijk is aan $(1/2)^2 X$. De concentratie van het analyse-element van het n -de monster bedraagt $(1/2)^n X$.

Substitutie van X en $(1/2)^n X$ in vergelijking (76) geeft na enige herleiding:

$$n \log 2 = m \{F(X) - F((1/2)^n X)\} \quad (100)$$

Noem:

$$F(X) - F((1/2)^n X) = d_n \quad (101)$$

dan gaat vergelijking (100) over in:

$$n \log 2 = m d_n \quad (102)$$

Stel:

$$D_n = \frac{d_n}{\log 2} = 3.33 d_n \quad (103)$$

dan gaat vergelijking (102) over in:

$$n = m D_n \quad (104)$$

Indien men D_n horizontaal uitzet tegen n verticaal, dan krijgt men een rechte lijn door de oorsprong. Dit kan men de halveringsrechte noemen. De schatting van m met behulp van de halveringsmethode is onafhankelijk van de absolute concentratie X van het analyse-element van het betreffende monster. De enige eis, die gesteld kan worden aan de concentratie X is, dat deze voldoende hoog moet zijn om de meting van de zwarting van de betreffende spectraallijn van het analyse-element mogelijk te maken. Bij te lage concentratie van het analyse-element kan men door toevoeging van een bepaalde hoeveelheid de concentratie op een voldoende hoog niveau brengen. Bij $n = 6$ is de halveringsfactor ongeveer gelijk aan 100.

Indien men de relatieve zwarting definieert als het zwartingsverschil, dan is volgens formule (33) de richtingscoëfficiënt van de ijklijn onafhankelijk van de concentratie van de inwendige standaard en bijgevolg ook de richtingscoëfficiënt van de halveringsrechte. In het andere geval is de richtingscoëfficiënt $\varphi(c_2)$ van de ijklijn van het analyse-element volgens formule (62) afhankelijk van de concentratie van de inwendige standaard en bijgevolg ook de richtingscoëfficiënt van de halveringsrechte.

Resumerend kan gezegd worden, dat de halveringsmethode de mogelijkheid schept een schatting te maken van de richtingscoëfficiënt van de ijklijn, onafhankelijk van de definitie van het begrip relatieve zwarting.

4. TOEPASSING VAN DE ADDITIEMETHODE MET CONSTATE INWENDIGE STANDAARD VOOR DE BEPALING VAN IJKLIJNEN VAN ENIGE ANALYSE-ELEMENTEN

4.1 Voorbereiding van ijkmonsters met klei- en zandgronden

Men gaat uit van 2 gram droge stof, die bij 450°C verast wordt met het doel de organische stof en het vocht te verwijderen.

Tabel 10

Analyse-element	Inwendige standaard	Literatuur
Cu 3274	Ag 3280	SMIT (1952)
Ni 3414	Pd 3421	AHRENS (1951)
Co 3453	Pd 3421	AHRENS (1951)
V 3184	Pd 3421	AHRENS (1951)
Cr 4254	Pd 3421	AHRENS (1951)

Nikkel, cobalt en koper werden aan de veraste monsters toegevoegd met een mengoplossing, de overige elementen met enkelvoudige oplossingen (telkens na droging bij 105 °C). De hoeveelheid vloeistof, die moet worden toegevoegd, moet voldoen aan de eis, het materiaal met vocht te verzadigen. Na droogdampen zijn de elementen van de oplossing dan homogeen verdeeld in het materiaal. Bij te veel vocht komt een deel van de vloeistof op het materiaal te staan, met als gevolg een heterogene verdeling van het toegevoegde element. Aan bovengenoemde eis wordt voldaan, indien men aan veraste kleigrond en veraste zandgrond respectievelijk toevoegt 1 en 0.5 ml vloeistof per 2 gram droge stof van het oorspronkelijke materiaal.

Zo werd aan Nude-klei 0, 20, 40 en 60 d.p.m. Cu toegevoegd met 100 d.p.m. Ag. Aan vier andere kleimonsters werden de volgende reeksen toegevoegd:

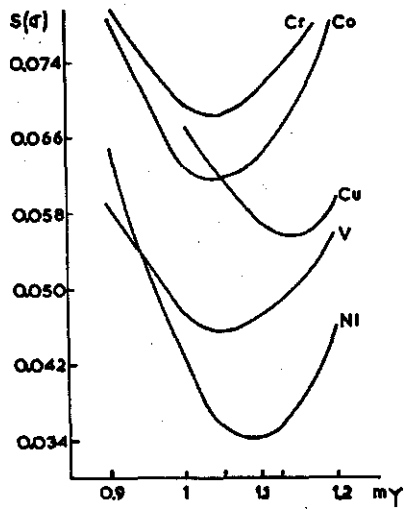
- 0, 40, 80, 200 d.p.m. Ni, Co, Cu; 470 d.p.m. Pd; 100 d.p.m. Ag.
- 0, 100, 200, 400 d.p.m. V, Cr; 470 d.p.m. Pd.

Idem aan 3 verschillende zandgronden:

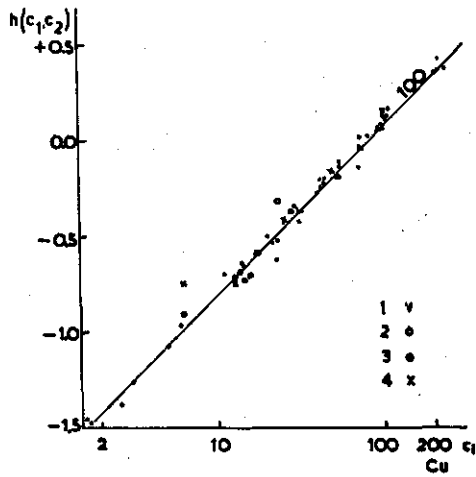
- 0, 20, 40, 100 d.p.m. Ni, Co, Cu; 470 d.p.m. Pd; 100 d.p.m. Ag.
- 0, 50, 100, 200 d.p.m. V, Cr; 470 d.p.m. Pd.

Aan Brocades zand (1 ml oplossing/2 gram poeder):

- 0, 4, 5, 10, 20, 40, 80, 200 d.p.m. Ni, Co, Cu; 470 d.p.m. Pd; 100 d.p.m. Ag.
- 16, 40, 80, 100, 200, 400 d.p.m. Cr; 470 d.p.m. Pd.



Figuur 8
Foutenkrommen.
Relatie tussen $m\gamma$ en $S(\sigma)$ van de ijklijn voor koper, nikkel, cobalt, vanadium, chroom



Figuur 9
Koperijklijn.
9.1 Nude-klei.
9.2 Groningse monsters.
9.3 Vier kleimonsters, drie zandmonsters en Brocades zand.
9.4 Synthetische ijkmonsters met kaliumsulfaat.

Ter controle werd een Cu-ijklijn (met 100 d. p. m. Ag) gemaakt uit een aantal grondmonsters, afkomstig van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid te Groningen, waarvan de kopergehalten (chemisch) bepaald waren. De excitatie van bovengenoemde serie monsters geschiedde met de anode als draagelectrode.

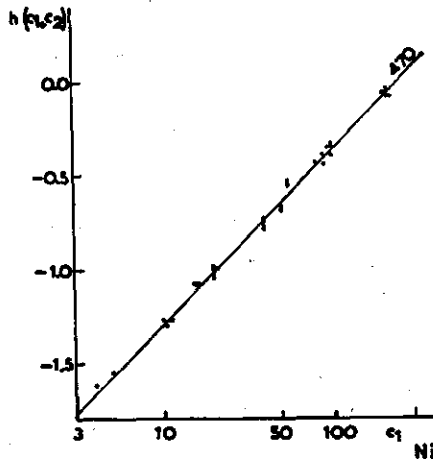
4.2 *Voorbereiding van synthetische ijkmonsters met kaliumsulfaat*

Aan vijf monsters van elk twee gram spectrochemisch zuiver kaliumsulfaat werd met behulp van een standaardoplossing 0, 25, 50, 100 en 200 d. p. m. Cu toegevoegd met 200 d. p. m. Ag; vervolgens werden de monsters na droging bij 105 °C enige tijd gemengd in een agaadmortier met gelijke gewichtshoeveelheden koolpoeder. De monsters werden opgenomen volgens de kathodelaagmethode (SMIT 1952).

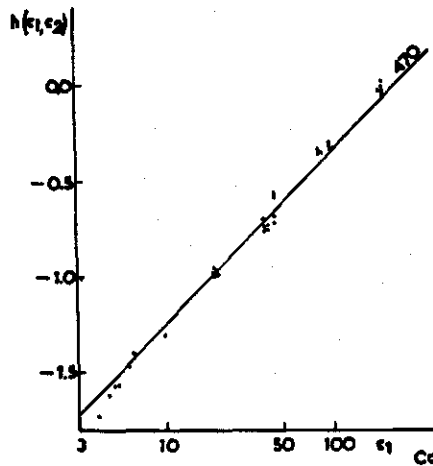
4.3 *De uitvoering van de experimenten*

De spleetbreedte van de Hilger Large spectrograaf E 478 werd ingesteld op 5 div. (1 div = 0,005 mm) en de spleethoogte op 14 mm. Aan de voorzijde van de collimatorlens, die zich voor het prisma van de spectrograaf bevindt, werd een diafragma aangebracht met een opening van 15 mm. De afstand van de spleet tot de collimatorlens was 165 cm. Vlak voor de spectrograaf werd een draaiende sector opgesteld, bestaande uit zes trappen van 2 mm. De verhouding van de belichtingstijd tussen twee opeenvolgende trappen bedroeg 2/3. Bij een boogafstand van 98 cm tot de sectorlens (met brandpuntsafstand van 60 cm) werd een scherp beeld van de boog gevormd op de collimatorlens. Om het instellen van de boog zo reproduceerbaar mogelijk te maken, werd de boog via een lens op een scherm afgebeeld. Het projectiescherm bestond uit mm-papier, waarop een assenstelsel was aangebracht, waarvan de oorsprong correspondeerde met het midden van het diafragma van de collimatorlens. De boog werd gevoed met een gelijkrichter van 110 Volt en 15 Ampère en gestabiliseerd met een stelsel weerstanden met een grove en fijne regeling. Het circuit bevatte verder een ampère- en voltmeter.

De koolspitsen waren afkomstig van de Ringsdorff Werke. Voor anode-excitatie werden gebruikt de zuivere RW II, Ø 3 mm koolspitsen als bovinelectroden met de zeer zuivere RW I, Ø 5 mm koolspitsen als benedenelectrode. De afmetingen van het boorgat van de uit RW I gedraaide halselectrode (HARVEY, 1950) waren 3.8 x 4 mm. De afstand van de hals tot de bodem van het boorgat was 2.4 mm; de breedte van de insnijding was 1.6 mm en de diepte 1.3 mm. De halsdiameter bedroeg 2.4 mm. De veraste monsters werden zonder toevoeging van bufferstoffen of koolpoeder in de boog tot excitatie gebracht. Tijdens elke opname (3½ minuut, 7



Figuur 10
Nikkelijklijn.
Voor vier kleimonsters, drie zandmonsters en Brocades zand.



Figuur 11
Cobaltijklijn.
Voor vier kleimonsters, drie zandmonsters en Brocades zand.

ampère) van de serie monsters (4.1) werd het boogvolume tussen de uiteinden van beide koolspitsen volledig geprojecteerd op het diafragma van de collimatorlens.

Bij de kathodelaag-excitatie werden RW II \varnothing 5 mm en RW I \varnothing 5 mm koolspitsen gebruikt voor respectievelijk boven- en benedenelectrode. Voor een beschrijving van de volgens de literatuur gebruikelijke draagelectrode wordt verwezen naar de publikatie

van SMIT (1952). Tijdens elke opname (4 minuten, 9 ampère) van de serie monsters (4.2) werd, te rekenen vanaf de kathode, slechts 2/3 deel van het boogvolume geprojecteerd op het diafragma van de collimatorlens.

Voor het ontwikkelen en fixeren van de steeds gebruikte ILFORD SPECIAL RAPID PLATES werd het voorschrift van SMIT (1952) toegepast. De intensiteitsmetingen van de spectraallijnen werden verricht met de „non-recording micro-photometer no. 26" van Kipp-Delft. De relatieve zwarting werd gemeten als $h(c_1, c_2)$. Vanwege het niet evenwijdig lopen van de zwartingslijnen vormen de Cr 4254 en Pd 3421 lijnen hierop een uitzondering. Als maat voor de relatieve zwarting werd hiervoor genomen de horizontale afstand van het snijpunt van de Cr 4254 zwartingslijn met de verticaal van de eerste sectortrap (figuur 3) tot de zwartingslijn van Pd 3421.

4.4 Voorlopige resultaten van het onderzoek

Voor de verwerking van de waarnemingsuitkomsten van de Cu-ijklijn (zie 3.2.1, tabel 2, figuur 6) in Nude-klei wordt verwezen naar 3.2. De grootheid $F(x + n, 20)$ van tabel 2 is dus $h(x + n, 20, 100)$.

Tabel 11

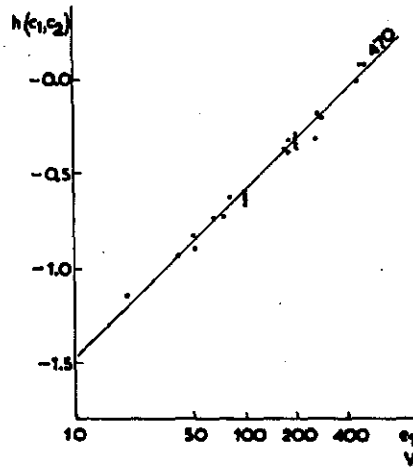
H(c ₁ , 100)	Cu-ijklijn van een aantal "Groningse monsters"								
	-0.71	-0.71	-0.59	-0.91	-0.38	-0.32	-0.71	-0.73	-0.19
Cu chem.	15.4	12.8	16.7	6.1	27.8	22.8	12.8	14.2	53
Cu spec.	12.7	12.7	17.1	7.4	29.5	34.6	12.7	12.0	52

Tabel 12

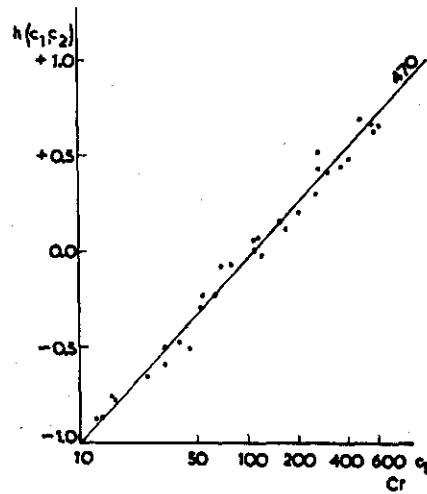
Cu-ijklijn in kaliumsulfaat					
d. p. m. Cu	6.25	12.5	25	50	100
$h(c_1, 100)$	(-0.74)	-0.73	-0.42	-0.17	0.14

Tabel 11 geeft de relatie tussen de gemeten relatieve zwartingen van een aantal grondmonsters en de Cu-gehalten, die chemisch bepaald waren. De spectrografische Cu-bepalingen, die in tabel 11 zijn opgenomen werden uitgevoerd met de ijklijn (Nude-klei) van figuur 6. Figuur 8 geeft de foutenkrommen van de Cu-, Ni-, Co-, V- en Cr-ijklijnen, die volgens de additiemethode (3.2.1) bepaald werden voor 4 kleigronden, 3 zandgronden en Brocadeszand. De bijbehorende ijklijnen met minimale spreiding vindt men respectievelijk in de figuren 9, 10, 11, 12 en 13.

Tabel 12 geeft de resultaten weer van de Cu-ijklijn bepaald in calciumsulfaat volgens de kathodelaagmethode. Een discussie van de verkregen resultaten zal in hoofdstuk 5 plaats hebben.



Figuur 12
Vanadiumlijijn.
Voor vier kleimonsters, drie zandmonsters en Brocades zand.



Figuur 13
Chroomlijijn.
Voor vier kleimonsters, drie zandmonsters en Brocades zand.

5. TOEPASSING VAN DE ADDITIEMETHODE MET VARIABELE INWENDIGE STANDAARD VOOR DE BEPALING VAN IJKLIJNEN VAN ENIGE ANALYSE-ELEMENTEN

5.1 Proefopzet

Bij de voorbereiding van de ijkmonsters werd gebruik gemaakt van het volgende materiaal:

Zeeklei van de Oud Noord Beveland Polder:	Sa; 6a; x_1
Zeeklei van de Wilhelminapolder	: Sa 11; x_2
Zeeklei van de Westlandpolder	: Sa 22; x_3
Uiterwaardeklei van de Maas	: x_4
SiO ₂ van Brocades (in poedervorm)	: x_5

Voor de bepaling van nikkel, cobalt en koper werden de volgende reeksen gebruikt:

1. x , $x + 20$, $x + 40$, $x + 80$ voor kleigronden.
2. x_5 , $x_5 + 2$, $x_5 + 4$, $x_5 + 10$, $x_5 + 20$, $x_5 + 40$, $x_5 + 80$.

Voor de bepaling van vanadium werden de twee volgende reeksen gebruikt:

3. x , $x + 100$, $x + 200$, $x + 400$ voor kleigronden.
4. 40, 100, 200, 400 voor Brocades zand.

Bovengenoemde reeksen werden herhaald bij 5 verschillende niveau's van de inwendige standaard, namelijk:

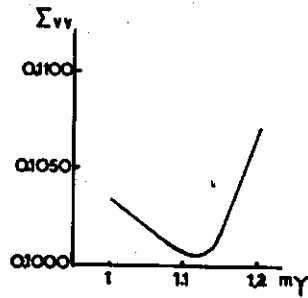
$$(Ag, Pd) = (4, 18.8), (10, 47), (20, 118), (40, 236), (80, 470).$$

Bij het prepareren van de ijkmonsters voor de vanadiumbepaling werd geen zilver toegevoegd. De reeksen x_5 , $x_5 + 2$, $x_5 + 4$ werden niet gebruikt voor het schatten van het koper- en het nikkelgehalte in Brocades zand. De bovengenoemde reeksen werden opgevat als controlereeksen. Het Brocades zand bevat noch cobalt, noch vanadium.

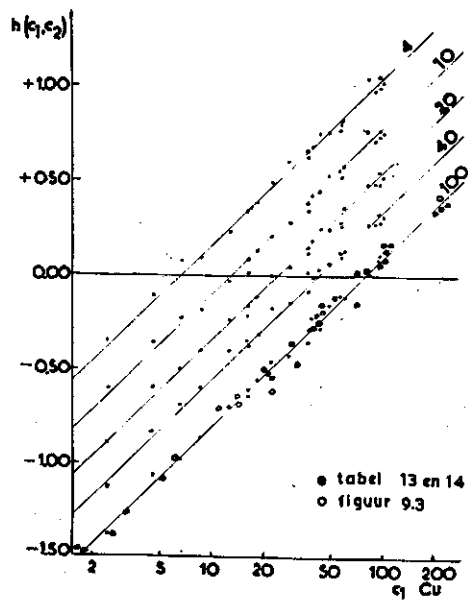
Voor de verdere voorbereiding van de ijkmonsters en de uitvoering van de experimenten wordt verwezen naar respectievelijk 4.1 en 4.3. Elk monster werd in drievoud opgenomen.

De metingen van de zwartingen (beperkt tot het analysepaar Cu 3274/Ag 3280) die noodzakelijk zijn voor het berekenen van zwartingsverhoudingen, werden steeds verricht ten opzichte van een sectortrap met een belichtingstijd van $(2/3)^2$.

De metingen van de gepaarde zwartingen $h(x + na, c_2)$ en $Z(x + na, c_2)$ werden onafhankelijk van elkaar verricht.



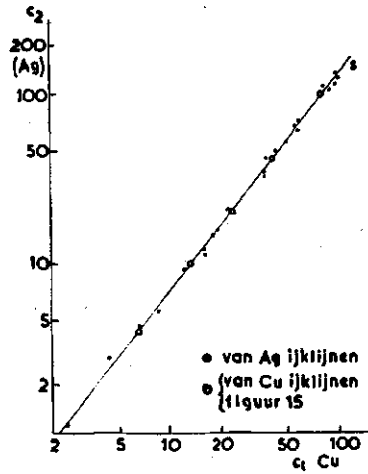
Figuur 14
Foutenkromme Cu.
Relatie tussen verschillende aangenomen waarden van m_γ en Σvv behorende bij formule (38).



Figuur 15
Koperijklijnen.

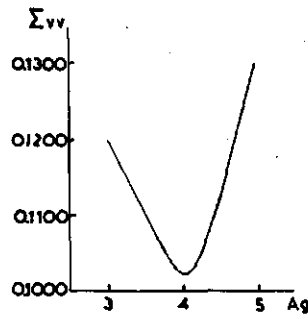
Tabel 13
h(x+na, c₂) van Cu 3274/Ag 3280

Conc.: Ag	4	10	20	40	100
Sa 6a					
x ₁	0.08	-0.16	-0.40	-0.60	-0.86
x ₁ + 20	0.60	0.28	0.05	-0.15	-0.42
x ₁ + 40	0.75	0.52	0.25	0.07	-0.16
x ₁ + 80	0.97	0.70	0.48	0.27	0.03
Sa 11					
x ₂	0.34	0.07	-0.17	-0.38	-0.61
x ₂ + 20	0.61	0.34	0.15	-0.02	-0.28
x ₂ + 40	0.79	0.51	0.32	0.12	-0.14
x ₂ + 80	1.04	0.76	0.53	0.32	0.10
Sa 22					
x ₃	0.33	0.00	-0.22	-0.37	-0.62
x ₃ + 20	0.65	0.37	0.12	-0.09	-0.35
x ₃ + 40	0.79	0.55	0.34	0.10	-0.14
x ₃ + 80	0.98	0.73	0.48	0.27	0.07
Rivierklei					
x ₄	0.37	0.13	-0.11	-0.31	-0.56
x ₄ + 20	0.68	0.42	0.18	-0.01	-0.22
x ₄ + 40	0.83	0.58	0.36	0.13	-0.11
x ₄ + 80	1.02	0.75	0.53	0.31	0.06
Brocades zand					
x ₅	(-0.35)	(-0.60)	(-0.89)	(-1.13)	(-1.18)
x ₅ + 2	(-0.11)	(-0.36)	(-0.60)	(-0.83)	(-1.06)
x ₅ + 4	(0.07)	(-0.23)	(-0.50)	(-0.69)	(-0.98)
x ₅ + 10	0.22	-0.03	-0.23	-0.40	-0.70
x ₅ + 20	0.48	0.20	0.00	-0.18	-0.45
x ₅ + 40	0.75	0.44	0.25	0.03	-0.28
x ₅ + 80	1.03	0.76	0.47	0.27	0.00



Figuur 16

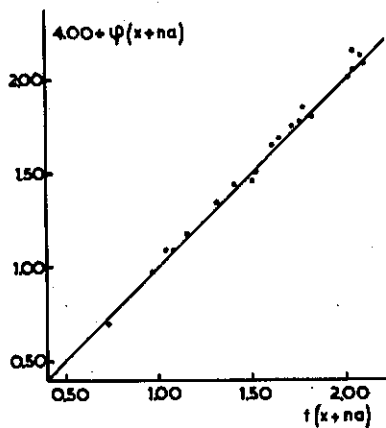
Lijn s: relatie tussen de concentraties van het analysepaar Cu/Ag bij gelijke relatieve zwartingen, dus onder voorwaarde dat $h(c_1, c_2) = 0$.



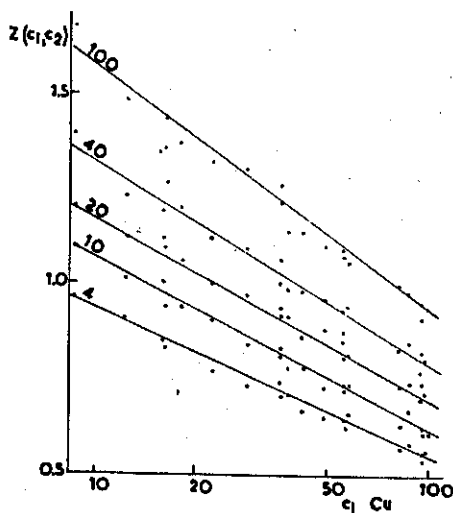
Foutenkromme van het stelsel zilverijklijnen (koper als inwendige standaard). De som van de kwadraten van de afwijkingen (Σvv) behorende bij formule (39), uitgezet tegen verschillende aangenomen waarden van het zilver.

Tabel 14
 Schatting van het kopergehalte $h(x+na, c_2)$; $m_T = 1.125$

Kolom Ag conc.	1. 4	2 10	3 20	4 40	5 100	6 gem.	7 range	8 contr.	
Rij	(n_1, n_2)	Sa 6a monster x_1							
1	(0, 1)	7.0	8.4	9.0	9.0	9.4		8.4	
2	(0, 2)	8.2	7.5	9.1	8.5	7.8		8.1	
3	(0, 3)	8.9	8.9	9.1	9.4	8.9		8.9	
4	gem.	8.0	8.3	9.1	9.0	8.7	8.6	1.1	
5	$p \rightarrow f(p)$	5.0	8.2	9.1	8.8	12.0	8.6	7.0	
		Sa 11 monster x_2							
1	(0, 1)	19.8	19.8	15.5	13.0	14.8		16.1	
2	(0, 2)	18.1	18.8	15.6	15.0	16.8		16.5	
3	(0, 3)	15.5	16.1	15.6	15.6	15.1		15.3	
4	gem.	17.8	18.2	15.6	14.5	15.6	16.3	3.7	
5	$p \rightarrow f(p)$	33	31.0	15.5	18.5	16.2	20.6	24.5	
		Sa 22 monster x_3							
1	(0, 1)	15.5	12.4	14.1	18.7	19.6		15.6	
2	(0, 2)	17.4	12.7	12.2	16.8	16.2		14.7	
3	(0, 3)	18.3	14.2	15.6	18.8	16.1		16.2	
4	gem.	17.1	13.1	14.0	18.1	17.3	15.9	5.0	
5	$p \rightarrow f(p)$	11	9.5	3.0	21	38.2	21.9	35.2	
		Rivierklei monster x_4							
1	(0, 1)	17.7	17.9	17.9	17.1	14.1		16.3	
2	(0, 2)	17.4	18.1	16.8	18.8	18.1		17.5	
3	(0, 3)	18.3	20.1	18.8	20.1	20.1		19.1	
4	gem.	17.8	18.7	17.8	18.7	17.4	18.1	1.3	
5	$p \rightarrow f(p)$	17.5	14	17	12	7.3	13.6	10.2	
		Brocades zand monster x_5							
1	(0, 1)	10.4	12.2	12.2	13.0	11.0		11.6	
2	(0, 2)	10.2	12.6	12.1	14.6	15.2		12.6	
3	(0, 3)	9.8	10.4	13.6	15.0	13.6		12.1	
4	gem.	10.1	11.7	12.6	14.2	13.3	12.4	4.1	
5	$p \rightarrow f(p)$	deze methode is niet gebruikt.							



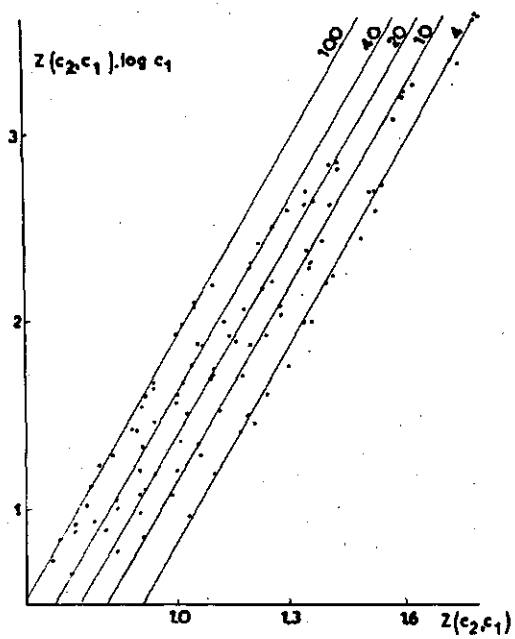
Figuur 18
Relatie tussen $f(x+na)$ en $4.00 + \varphi(x+na)$.



Figuur 19
Koperijklijnen.

Tabel 15
 $Z(x+na, c_2)$ van Cu 3274/Ag 3280

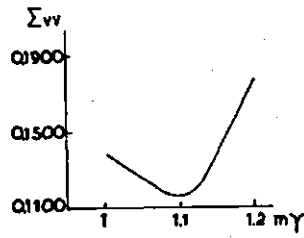
Conc. Ag	4	10	20	40	100
Sa 6a					
x_1	0.9690	1.0965	1.1976	1.3986	1.6750
$x_1 + 20$	0.7331	0.8496	0.9671	1.0941	1.2487
$x_1 + 40$	0.6549	0.7331	0.8772	0.9579	1.0989
$x_1 + 80$	0.5770	0.6702	0.7457	0.8511	0.9823
Sa 11					
x_2	0.8292	0.9416	1.0905	1.2887	1.4409
$x_2 + 20$	0.7128	0.8333	0.9217	1.0000	1.2107
$x_2 + 40$	0.6536	0.7246	0.7962	0.8818	1.0695
$x_2 + 80$	0.5501	0.6200	0.6998	0.7698	0.9099
Sa 12					
x_3	0.8540	1.0040	1.1173	1.1891	1.3624
$x_3 + 20$	0.7440	0.8097	0.9183	1.0604	1.2626
$x_3 + 40$	0.6443	0.7310	0.8496	0.9337	1.0917
$x_3 + 80$	0.5519	0.6250	0.7407	0.8210	0.9560
Rivierklei					
x_4	0.8396	0.9407	1.0616	1.1976	1.3717
$x_4 + 20$	0.7052	0.7800	0.9074	0.9911	1.1186
$x_4 + 40$	0.6579	0.7435	0.8143	0.9407	1.0627
$x_4 + 80$	0.5577	0.6146	0.7077	0.7968	0.9497
Broc. zand					
$x_5 + 10$	0.9132	1.0101	1.1173	1.2330	1.4881
$x_5 + 20$	0.7680	0.8961	0.9950	1.1161	1.3193
$x_5 + 40$	0.6711	0.7813	0.8591	0.9785	1.1429
$x_5 + 80$	0.5721	0.6281	0.7299	0.8333	1.0000



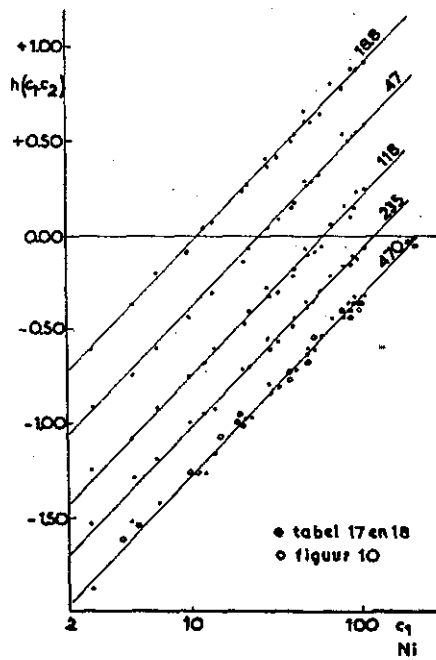
Figuur 20
Getransformeerde koperijklijnen.

Tabel 16
Schatting van het kopergehalte | $Z(x+na, c_2)$

Kolom Ag conc.		1 4 -2.65	2 10 -2.34	3 20 -2.11	4 40 -1.87	5 100 -1.56	6 gem.	7 range	8 contr.
Rij	$\therefore (n_1, n_2)$	Sa 6a							
1	(0.1)	6.2	7.2	7.9	7.4	7.0			7.4
2	(0.2)	6.9	6.6	10.7	7.1	5.8			7.3
3	(0.3)	8.0	8.9	10.0	8.3	7.8			8.6
4	Gem.	7.1	7.6	10.1	7.6	6.7	7.8	3.4	7.8
5	Tabel 14 rij 4	8.0	8.3	9.1	9.0	8.7	8.6	1.1	8.5
		Sa 11							
1	(0.1)	19.1	25.3	15.8	8.1	15.5			18.2
2	(0.2)	20.8	18.0	12.6	8.4	14.3			16.3
3	(0.3)	17.8	17.2	14.1	9.6	14.0			16.7
4	Gem.	19.2	20.2	14.2	8.7	14.6	15.4	11.5	17.1
5	Tabel 14 rij 4	17.8	18.2	15.6	14.5	15.6	16.3	3.7	16.0
		Sa 22							
1	(0.1)	21.1	10.8	12.3	27.0	46.5			15.4
2	(0.2)	15.4	11.9	15.0	19.9	24.4			14.0
3	(0.3)	15.1	11.9	15.3	20.6	24.2			14.2
4	Gem.	17.2	11.5	14.2	22.5	31.7	19.4	20.2	14.5
5	Tabel 14 rij 4	17.1	13.1	14.0	18.1	17.3	15.9	5.0	15.5
		Rivierklei							
1	(0.1)	35.7	14.6	17.9	15.0	13.5			15.0
2	(0.2)	19.8	21.2	17.2	19.8	19.7			19.8
3	(0.3)	17.3	16.7	17.4	17.4	17.6			18.3
4	Gem.	24.3	17.5	17.5	17.4	16.9	18.7	7.4	17.7
5	Tabel 14 rij 4	17.8	18.7	17.8	18.7	17.4	18.1	1.3	17.6
		Brocades zand							
1	(0.1)	7.0	11.8	12.4	15.4	12.1			11.0
2	(0.2)	8.9	12.4	12.0	15.1	12.2			12.0
3	(0.3)	10.0	10.3	12.6	15.3	14.7			12.2
4	Gem.	8.6	11.5	12.3	15.3	13.0	12.2	6.7	11.7
5	Tabel 14 rij 4	10.1	11.7	12.6	14.2	13.3	12.4	4.1	12.1



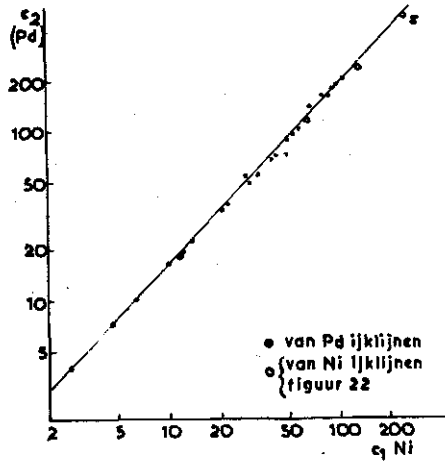
Figuur 21
Foutenkromme Ni.
Relatie tussen verschillende aangenomen waarden van $m\gamma$ en Σvv
behorende bij formule (38).



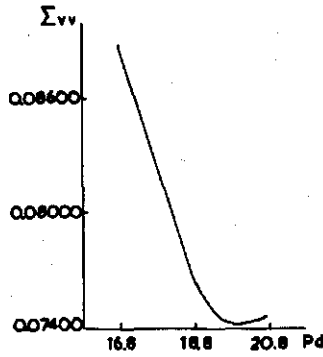
Figuur 22
Nikkelijklijnen.

Tabel 17
h(x+na, c₂) van Ni 3414/Pd 3421

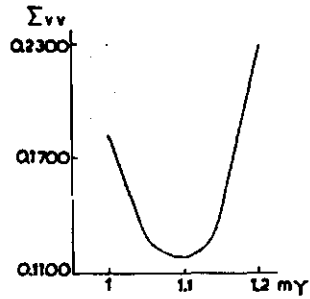
Conc. Pd	18.8	47	118	235	470
Sa 6a					
x	0.07	0.31	-0.61	-0.93	-1.15
x + 20	0.41	0.07	-0.31	-0.57	-0.81
x + 40	0.59	0.27	-0.10	-0.36	-0.62
x + 80	0.86	0.50	0.13	-0.13	-0.34
Sa 11					
x	-0.09	-0.44	-0.75	-1.00	-1.26
x + 20	0.35	0.03	-0.33	-0.61	-0.84
x + 40	0.59	0.26	-0.11	-0.39	-0.62
x + 80	0.81	0.49	0.08	-0.17	-0.38
Sa 22					
x	0.22	-0.15	-0.48	-0.71	-0.98
x + 20	0.48	0.14	-0.22	-0.48	-0.74
x + 40	0.62	0.31	-0.07	-0.30	-0.55
x + 80	0.87	0.53	0.22	-0.13	-0.39
Rivierklei					
x	0.40	0.03	-0.28	-0.55	-0.79
x + 20	0.65	0.27	-0.08	-0.36	-0.62
x + 40	0.79	0.42	0.05	-0.22	-0.45
x + 80	0.90	0.57	0.23	-0.07	-0.33
Brocades zand					
x	-0.61	-0.92	-1.25	-1.54	-1.89
x + 2	-0.37	-0.75	-1.08	-1.30	-1.52
x + 4	-0.21	-0.60	-0.92	-1.19	-1.43
x + 10	0.04	-0.30	-0.69	-0.95	-1.27
x + 20	0.26	-0.07	-0.40	-0.70	-0.97
x + 40	0.52	0.17	-0.18	-0.44	-0.72
x + 80	0.77	0.52	0.14	-0.17	-0.44



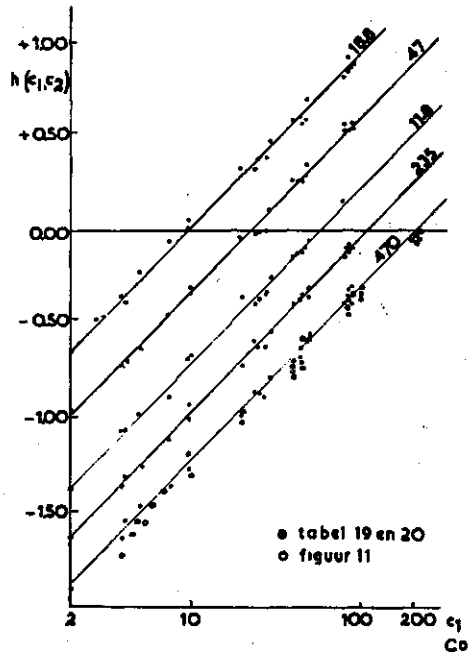
Figuur 23
Lijn s; relatie tussen de concentraties van het analysepaar Ni/Pd bij gelijke
relatieve zwartingen, dus onder voorwaarde dat $h(c_1, c_2) = 0$.



Figuur 24
Foutenkromme van het stelsel palladiumijklijnen (nikkel als inwendige standaard).
De som van de kwadraten van de afwijkingen (Σvv) behorende bij formule (39), uit-
gezet tegen verschillende aangenomen waarden van het palladium.



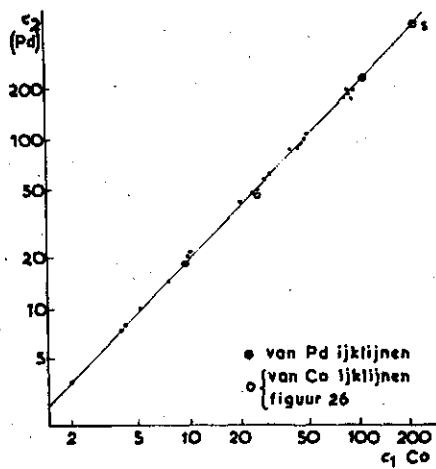
Figuur 25
Foutenkromme Co.
Relatie tussen verschillende aangenomen waarden van m_γ en Σvv
behorende bij formule (38).



Figuur 26
Cobaltijklijnen.

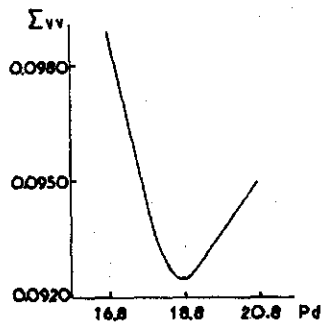
Tabel 19
 $h(x+na, c_2)$ van Co 3453/Pd 3421

Conc. Pd	18.8	47	118	235	470
Sa 6a					
x	-0.22	-0.62	-0.97	-1.26	-1.46
x + 20	0.38	-0.01	-0.37	-0.62	-0.87
x + 40	0.57	0.26	-0.12	-0.35	-0.62
x + 80	0.93	0.53	0.13	-0.09	-0.31
Sa 11					
x	-0.38	-0.69	-1.07	-1.31	+1.54
x + 20	0.33	-0.03	-0.40	-0.58	-0.85
x + 40	0.60	0.26	-0.12	-0.37	-0.66
x + 80	0.85	0.53	0.13	-0.10	-0.35
Sa 22					
x	-0.06	-0.45	-0.89	-1.11	-1.36
x + 20	0.39	0.00	-0.32	-0.62	-0.88
x + 40	0.59	0.29	-0.10	-0.36	-0.59
x + 80	0.89	0.54	0.11	-0.11	-0.39
Rivierklei					
x	0.01	-0.33	-0.67	-0.92	-1.19
x + 20	0.43	0.11	-0.24	-0.53	-0.78
x + 40	0.70	0.35	-0.05	-0.31	-0.55
x + 80	0.89	0.57	0.17	-0.10	-0.30
Brocades zand					
2	-0.64	-0.96	-1.38	-1.64	-1.91
4	-0.35	-0.72	-1.07	-1.36	-1.63
10	0.05	-0.32	-0.67	-1.00	-1.27
20	0.33	-0.04	-0.36	-0.72	-0.99
40	0.59	0.26	-0.14	-0.40	-0.70
80	0.82	0.56	0.17	-0.13	-0.39



Figuur 27

Lijn s: relatie tussen de concentraties van het analysepaar Co/Pd bij gelijke relatieve zwartingen, dus onder voorwaarde dat $h(c_1, c_2)=0$.

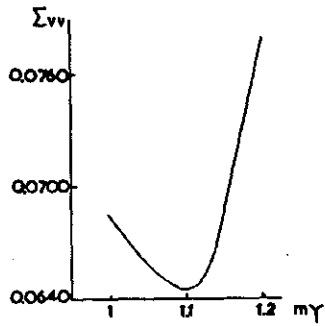


Figuur 28

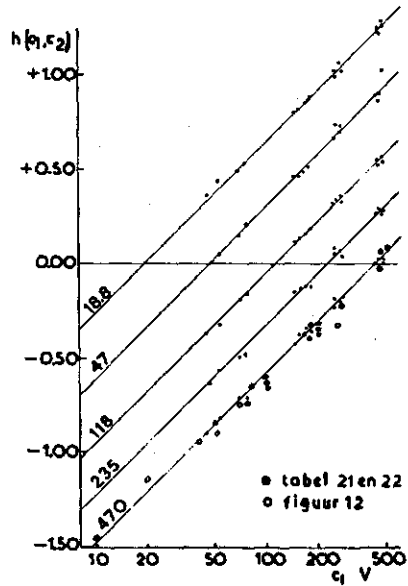
Foutenkromme van het stelsel palladiumijklijnen (cobalt als inwendige standaard). De som van de kwadraten van de afwijkingen (Σvv) behorende bij formule (39), uitgezet tegen verschillende aangenomen waarden van het palladium.

Tabel 20
 Schatting van het Cobaltgehalte | $h(x+na, c_2)$; $m_{\gamma} = 1.1$

Kolom Pd conc.	1 13.8	2 47	3 118	4 235	5 470	6 Gem.	7 Range	8 Contr.	
Rij	(n1, n2)	Sa 6a monster x1							
1	(0.1)	5.6	5.4	5.6	4.9	5.8		5.7	
2	(0.2)	6.3	4.8	5.3	4.4	5.4		5.6	
3	(0.3)	4.6	4.6	5.2	4.4	4.6		5.0	
4	Gem.	5.5	4.9	5.4	4.6	5.3	5.1	0.9	
5	p-f(p)	10.8	12.0	5.4	6.3	8.8	8.8	6.1	
		Sa 11 monster x2							
1	(0.1)	4.0	4.6	4.5	3.7	4.2		4.4	
2	(0.2)	4.6	4.0	4.0	4.4	4.8		4.3	
3	(0.3)	3.7	3.6	4.0	3.9	4.2		4.2	
4	Gem.	4.1	4.1	4.2	4.0	4.4	4.2	0.4	
5	p-f(p)	4.3	6.5	5.4	3.8	5.5	5.1	2.7	
		Sa 22 monster x3							
1	(0.1)	9.8	9.4	6.2	8.2	8.4		8.7	
2	(0.2)	9.6	7.3	6.3	7.0	6.6		7.8	
3	(0.3)	7.9	7.1	6.9	6.9	7.5		8.5	
4	Gem.	9.1	7.9	6.5	7.4	7.5	7.7	2.6	
5	p-f(p)	15.5	18.0	4.9	11.5	13.0	12.6	13.1	
		Rivierklei monster x4							
1	(0.1)	8.7	9.8	10.2	11.8	10.9		10.6	
2	(0.2)	8.4	8.7	10.5	10.8	9.9		10.2	
3	(0.3)	9.7	9.1	10.8	11.5	9.4		13.0	
4	Gem.	8.9	9.2	10.5	11.4	10.1	10.0	2.5	
5	p-f(p)	7.0	11.5	8.8	13.2	14.6	11.0	7.6	



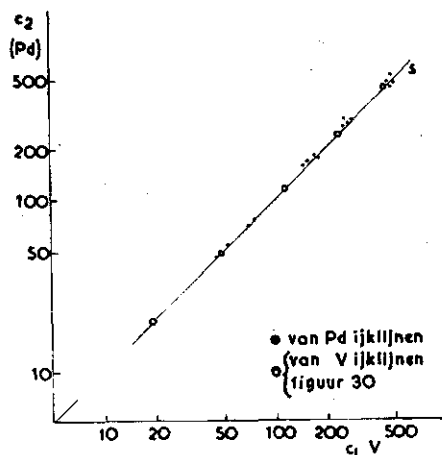
Figuur 29
Foutenkromme V.
Relatie tussen verschillende aangenomen waarden van $m\gamma$ en Σv_v
behorende bij formule (38).



Figuur 30
Vanadiumisochronen.

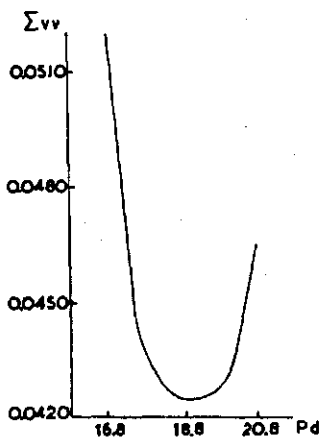
Tabel 21
h(x+na, c₂) van V 3184/Pd 3421

Conc. Pd	18.8	47	118	235	470
Sa 6a					
x	0.43	0.04	-0.33	-0.56	-0.82
x + 100	0.81	0.46	0.13	-0.13	-0.37
x + 200	1.04	0.73	0.33	0.08	-0.18
x + 400	1.23	0.86	0.52	0.28	0.02
Sa 11					
x	0.36	0.00	-0.37	-0.63	-0.89
x + 100	0.79	0.46	0.11	-0.14	-0.42
x + 200	0.99	0.66	0.32	0.05	-0.23
x + 400	1.24	0.91	0.54	0.26	0.00
Sa 22					
x	0.52	0.20	-0.17	-0.48	-0.72
x + 100	0.86	0.50	0.18	-0.12	-0.37
x + 200	1.02	0.69	0.35	0.03	-0.19
x + 400	1.26	0.89	0.53	0.25	0.01
Rivierklei					
x	0.49	0.15	-0.19	-0.48	-0.71
x + 100	0.84	0.49	0.16	-0.13	-0.34
x + 200	1.07	0.70	0.33	0.05	-0.20
x + 400	1.25	1.02	0.56	0.25	0.00
Brocades zand					
40	0.06	-0.29	-0.68	-0.96	-1.24
100	0.43	0.05	-0.31	-0.56	-0.85
200	0.70	0.30	-0.03	-0.32	-0.56
400	0.92	0.58	0.20	-0.07	-0.35



Figuur 31

Lijn s: relatie tussen de concentraties van het analysepaar V/Pd bij gelijke relatieve zwartingen, dus onder voorwaarde dat $h(c_1, c_2) = 0$.



Figuur 32

Foutenkromme van het stelsel palladiumijklijnen (vanadium als inwendige standaard). De som van de kwadraten van de afwijkingen (Σvv) behorende bij formule (39), uitgezet tegen verschillende aangenomen waarden van het palladium.

Tabel 22
 Schatting van het vanadiumgehalte | $h(x+na, c_1)$; $m_Y = 1.1$

Kolom Pd conc.	1 18.8	2 47	3 118	4 235	5 470	6 Gem.	7 Range	8 Contr.	
Rij	(n ₁ , n ₂)	Sa 6a monster x ₁							
1	(0.1)	61.7	52.6	45.2	50.8	46.5		51.3	
2	(0.2)	54.2	42.2	46.3	49.3	47.7		47.7	
3	(0.3)	60.7	57.3	52.7	54.1	54.1		54.6	
4	Gem.	58.9	50.7	48.1	51.4	49.4	51.7	10.8	
5	p→f(p)	73	73	35	43	35	51.8	38	
		Sa 11 monster x ₂							
1	(0.1)	50.8	45.2	42.2	40.7	43.7		43.3	
2	(0.2)	50.9	46.3	42.2	43.5	46.3		45.1	
3	(0.3)	48.3	44.4	44.4	46.9	46.9		45.6	
4	Gem.	50.0	45.3	42.9	43.7	45.6	45.5	7.1	
5	p→f(p)	55	48	36	29	39	41.4	26	
		Sa 22 monster x ₃							
1	(0.1)	73.0	87.7	69.9	67.1	69.9		74.1	
2	(0.2)	78.4	81.3	73.3	75.8	70.7		74.1	
3	(0.3)	72.5	84.4	81.8	74.8	74.8		76.6	
4	Gem.	74.6	84.5	75.0	72.6	71.8	75.7	12.7	
5	p→f(p)	80	100	50	60	63	70.6	50	
		Rivierklei monster x ₄							
1	(0.1)	69.9	73.0	69.9	69.9	64.5		68.0	
2	(0.2)	59.9	66.0	73.3	70.7	75.8		67.8	
3	(0.3)	68.4	49.6	70.4	74.8	79.4		67.2	
4	Gem.	66.1	62.9	71.2	71.8	73.2	69.0	10.3	
5	p→f(p)	85	160	71	60	43	83.8	117	

5.2 Resultaten van het koperonderzoek met als uitgangspunt de formule van LOMAKIN en $h(x+na, c_2)$

Met de waarnemingen werden een aantal berekeningen uitgevoerd, die voor alle elementen gelijk zijn en voor het geval Cu/Ag (tabel 13) worden besproken. Van de andere elementen worden slechts de resultaten van de berekeningen vermeld.

Eerst werd begonnen met het berekenen van x volgens formule (80) voor een willekeurig aangenomen waarde van m_γ , bijvoorbeeld $m_\gamma = 1.125$

$$x \mid \{(0, n_2); m = m_1\} = \frac{n_2 a}{t(0, n_2) - 1} \quad (80)$$

De berekende waarden van $x \mid m_\gamma = 1.125$ staan in tabel 14, rij 1, 2 en 3, die gemiddeld kunnen worden (rij 4, kolom 6). Hierdoor heeft men het vraagstuk teruggebracht tot dat van de variabele inwendige standaard met „bekende” concentraties van het analysepaar (zie 2.6.1). Substitutie van de aldus verkregen gegevens in formule (38) geeft na vereffening tenslotte $\Sigma v \mid m_\gamma = 1.125$

$$\log c_1 = m_\gamma \cdot h(c_1, c_2) + M \log c_2 + A \quad (38)$$

Herhaling van de berekeningen voor andere aangenomen waarden van m_γ geeft andere waarden voor Σv entenslotte de foutenkromme, die behoort bij formule (38). Figuur 14 geeft hiervan een beeld. Uit deze figuur volgt, dat de foutenkromme een minimum bereikt voor $m_\gamma = 1.125$. Voor de parameters m_γ ; $(m+n)_\gamma$; M ; P ; A werden respectievelijk berekende waarden 1.131, 1.459, 0.778, 1.258, 0.361.

Ter controle werd zowel het stelsel ijklijnen van het analyseelement (zie figuur 15), als dat van de inwendige standaard, volgens de in 2.7 beschreven methode vereffend met respectievelijk de formules (39) en (93) als uitgangspunt.

$$\log c_1 = m_\gamma \cdot h(c_1, c_2) + f(c_2) \quad (39)$$

$$\log c_2 = (m+n) z(c_2, x+na) + f(x+na) \quad (93)$$

De tabellen 23 en 24 geven een overzicht van de berekende $f(c_2)$ en $f(x+na)$ waarden.

Tabel 23

Ag concentr. d. p. m.	4	10	20	40	100
$f(c_2)$	0.83	1.13	1.19	1.62	1.90

Tabel 24
Schattingen van $f(x + na)$ bij verschillende Cu concentraties

Conc. c_1	Sa 6a	Sa 11	Sa 22	Rivierklei	Brocades zand
x	0.71	1.08	1.04	1.16	(0.05)
x + 2					(0.45)
x + 4					(0.63)
x + 10					0.97
x + 20	1.41	1.53	1.51	1.61	1.32
x + 40	1.72	1.77	1.78	1.82	1.65
x + 80	2.02	2.10	2.04	2.08	2.04

Met de gegevens van tabel 24 ($f(x + na)$ waarden) is het mogelijk een controleberekening van $x \mid M = 0.778$ uit te voeren, met formule (95) als uitgangspunt:

$$\log(x + na) = Mf(x + na) + A \quad (95)$$

Het resultaat van deze berekeningen staat aangegeven in tabel 14, kolom 8. Figuur 16 geeft het verband tussen de concentratie van het analyse-element en de inwendige standaard bij gelijke zwartingen van het spectraallijnenpaar. Deze figuur is dus de grafische voorstelling van de tabellen 23 en 24.

De proefopzet geeft de mogelijkheid, de additiemethode, met toepassing van de methode van de kleinste kwadraten, te toetsen aan de hand van bekende gegevens, door uit te gaan van de gedachte, het zilver op te vatten als „analyse-element c_1 ” en het koper als „inwendige standaard c_2 ”. Men kan namelijk de bekende concentratiereeks (4, 10, 20, 40, 100) van het zilver vervangen door x , $x + 6$, $x + 16$, $x + 36$, $x + 96$. Vervolgens kan men voor een aantal aangenomen waarden van x de som van de kwadraten van de afwijkingen berekenen, die behoort bij formule (39). Men vindt dan een x , die de som van de kwadraten van de afwijkingen, behorende bij formule (39), minimaliseert. Hieruit kan men nagaan of de gevonden $x \mid \Sigma v v$ minimaal overeenstemt met de theoretische waarde $x = 4$. Het resultaat van deze serie berekeningen is grafisch voorgesteld in figuur 17. Uit deze figuur volgt, dat bij het minimum van $\Sigma v v$ (0.1017) voor x de waarde 4 gevonden wordt.

5.3 Resultaten van het koperonderzoek met als uitgangspunt de formule van LOMAKIN en $Z(x+na, c_2)$

De oplossing van het probleem kan het beste worden uitgevoerd door uit te gaan van de gegevens, die geleverd worden uit de vereffening van het stelsel onderling evenwijdige ijklijnen van de inwendige standaard, dat beantwoordt aan de formule (96) (zie 3.3).

$$Z(x + na, c_2) \cdot \log c_2 = R \cdot Z(x + na, c_2) + \varphi(x + na) \quad (96)$$

Formule (96) bevat R en $\varphi(x + na)$ als parameters. In 3.3 werd aannemelijk gemaakt, dat het verschil tussen $f(x + na)$ en $\varphi(x + na)$

volgens formule (99) gelijk moet zijn aan de constante R. Door de waarnemingsuitkomsten van tabel 15 te verwerken met formule (96) als algemene vergelijking, werd voor R de waarde 4 gevonden. De gevonden waarden van $\varphi(x+na) + 4$ staan afgebeeld in figuur 18, gecombineerd met de berekende waarden $f(x+na)$, afkomstig van tabel 24. Het resultaat blijkt goed te zijn, omdat zowel $\varphi(x+na)$ als $f(x+na)$ verkregen werden via een groot aantal (15) onafhankelijke metingen van de bijbehorende relatieve zwartingen.

$$\log(x+na) = M \varphi(x+na) + A_1 \quad (98)$$

$$f(x+na) - \varphi(x+na) = PA_2 = R \quad (99)$$

De verdere oplossing van het probleem aan de hand van formule (98) is identiek met die van formule (95) (zie 3.3). De uitgevoerde controleberekening (tabel 16, rij 4, kolom 8) heeft dit bevestigd (tabel 26, rij 5, kolom 8). In dit stadium is het vraagstuk dus herleid tot dat van de methode van de variabele inwendige standaard met „bekende“ concentraties van het analysepaar (zie 2.6.2). Bij de verdere verwerking van de waarnemingsuitkomsten werd voor $\varphi(4)$, $\varphi(10)$, $\varphi(20)$, $\varphi(40)$, $\varphi(80)$, $\varphi(100)$ respectievelijk gevonden -2.65, -2.34, -2.11, -1.87, -1.56. De eindresultaten zijn grafisch voorgesteld in figuur 19 en 20.

Om het gebruik van de zwartingsverhouding als maat voor de relatieve zwarting bij een klein aantal metingen naar juiste waarde te schatten, werd het kopergehalte x bij verschillende niveau's van de inwendige standaard afzonderlijk berekend. Hierbij werd zowel gebruik gemaakt van formule (62), als van formule (80).

$$\log c_1 = \varphi(c_2) Z(c_1, c_2) + A_1 \quad (62)$$

$$x \mid \{(0, n_2); m = m_1\} = \frac{n_2 a}{t(0, n_2) - 1} \quad (80)$$

Voor $\varphi(c_2)$ werden aangenomen de waarden, die boven vermeld staan. Uit het voorafgaande is het duidelijk, dat het geen zin had de berekeningen te herhalen bij andere aangenomen waarden van $\varphi(c_2)$. De berekende waarden van x zijn vermeld in tabel 16.

5.4 Resultaten van het koperonderzoek met als uitgangspunt de absorptieformule en $z(x+na, c_2)$

Uit metingen is gebleken, dat m_γ en $\gamma(\text{Cu } 3274)$ respectievelijk 1.131 en 1.11 (zie 5.2) bedragen. Hieruit volgt, dat β_1 voor Cu 3274 bij benadering gelijk is aan nul. Formule (66) (zie 2.6.3) gaat na enige herleiding over in:

$$\log c_2 + \gamma h(x+na, c_2) = -\beta_2 c_2 + \eta(x+na) \quad (105)$$

waarbij:

$$\eta(x+na) = \log(x+na) - \delta \quad (106)$$

Substitutie van de gegevens van tabel 13 met $\gamma = 1.11$ in formule (105) geeft na vereffening volgens de in 2.7 beschreven methode, schattingen voor β_2 en $\eta(x+na)$, alsmede de som van de kwadraten van de afwijkingen, behorende tot formule (105). Er werd gevonden: $\beta_2 = 0.003$ en $\sum v^2 = 0.1911$.

5.5 Resultaten van nikkel, cobalt en vanadium met de formule van LOMAKIN en $h(x+na, c_2)$ als uitgangspunt

Het resultaat van het onderzoek beschreven volgens het model van 5.2 is overzichtelijk samengevat in de tabellen 17 - 22 en de figuren 21 - 32. Volledigheidshalve zijn de puntenzwermen van de in 4.4 beschreven Cu-, Ni-, Co- en V-ijklijnen van respectievelijk de figuren 9, 10, 11 en 12 ook aangegeven in de overeenkomstige figuren 15, 22, 26 en 30. Uit de figuren 15, 22 en 26 blijkt, dat het SiO₂ de intensiteiten van Cu 3274, Ag 3280, Ni 3414, Pd 3421 en Co 3453 niet beïnvloedt, zodat de Cu-, Ni- en Co-ijklijnen reproduceerbaar zijn voor monsters uit klei- en zandgronden. Uit figuur 19 blijkt, dat de Cu-ijklijn reproduceerbaar is voor grond- en gewasmonsters en onafhankelijk is van de aard van de excitatie (anode of kathodelaag methode).

Voor de verwerking van de waarnemingsuitkomsten (tabel 21) van het vanadiumonderzoek werd het materiaal gesplitst in twee groepen, namelijk in een groep, die de monsters Sa 6a, Sa 11, Sa 22 en de rivierklei, en in een groep, die de monsters van Brocades zand bevatte. De eerste groep, die de monsters van de kleigrond bevatte, werd geanalyseerd volgens de in 5.2 beschreven methode. Het resultaat van dit onderzoek vindt men in tabel 22 en de figuren 29, 30, 31 en 32. De andere groep werd behandeld volgens de in 2.6 beschreven methode van vereffening, omdat het Brocades zand geen vanadium bevat. Uit dit onderzoek is komen vast te staan, dat de m_γ 's van de beide stelsels vanadiumijklijnen onderling overeenstemmen. Zo werd voor m_γ V 3184 in de klei- en de SiO₂-groep respectievelijk gevonden de waarde 1.105 en 1.093.

De constante A, behorende tot formule (38), bleek voor beide groepen verschillend te zijn. Voor A in klei en A in Brocades zand werd respectievelijk gevonden 0.030 en 0.269. Substitutie van deze waarden in formule (32) ($A = \log a_1 \cdot a_2^M$; a_2^M is constant) leidt na enige berekening, dat wil zeggen na eliminatie van de constante a_2^M tot de uitspraak, dat de intensiteit van V 3184 in kleimonsters 73% hoger is dan in SiO₂-monsters. Het zuivere SiO₂ verzwakt dus de intensiteit van V 3184.

5.6 *Discussie*

Tabel 25
Overzicht van de gevonden (m) of (m+n)

Aard van het materiaal	Spectraal-lijn	(m_γ) of $(m+n)_\gamma$	(γ)	(m) of (m+n)	inwendige "standaard"
klei, SiO ₂	Cu 3274	1.131	1.110	1.019	Ag 3280
	Ni 3414	1.072	1.110	0.966	Pd 3421
	Co 3453	1.069	1.110	0.963	Pd 3421
klei	V 3184	1.105	1.110	0.995	Pd 3421
	V 3184	1.093	1.110	0.985	Pd 3421
klei, SiO ₂	Ag 3280	1.459	1.110	1.314	Cu 3274
klei, SiO ₂	Pd 3421	1.139	1.110	1.026	Ni 3414
klei, SiO ₂	Pd 3421	1.113	1.110	1.003	Co 3453
klei	Pd 3421	1.129	1.110	1.017	V 3184
SiO ₂	Pd 3421	1.099	1.110	0.990	V 3184

Uit tabel 25 volgt, dat met uitzondering van Ag 3280 de experimenteel gevonden waarden voor m of (m+n) van de betreffende spectraallijnen minder dan 5% afwijken van m of (m+n) = 1. Voor de betreffende spectraallijnen is er geen reden om de hypothese $c=a_i$ te verwerpen. Voor Ag 3280 is de situatie anders.

Uit 5.2 volgt na substitutie van de gegevens in formule (75) (zie 2.7):

$$S(\sigma)_{(m+n), Ag\ 3280} = 0.011; N-M = 79; \Sigma v v = 0.1017.$$

Het 99% tweezijdig betrouwbaarheidsinterval van aannemelijke schattingen betreffende (m+n), Ag 3280 is als volgt geformuleerd:

$$P(1.284 < (m+n), Ag\ 3280 < 1.342) = 0.99.$$

Hieruit volgt, dat (m+n), Ag 3280 = 1 moet worden verworpen. Voor de bepaling van de elementen Co, Cu, Ni, Cr, V kan dus de fundamentele formule worden gebruikt; voor de bepaling van Ag moet de formule van LOMAKIN worden toegepast.

De som van de kwadraten van de afwijkingen ($\Sigma v v = 0.1911$; zie 5.4) van het stelsel Ag-ijkkrommen, gebaseerd op de absorptieformule is groter, vergeleken met de som van kwadraten van de afwijkingen ($\Sigma v v = 0.1017$), gebaseerd op de formule van LOMAKIN (zie 5.2). Hieruit volgt, dat voor het beschrijven van de relatie tussen de Ag-concentratie en de relatieve zwarting de formule van LOMAKIN als mathematisch model te prefereren is boven de absorptieformule. Voor het verklaren van de formule van LOMAKIN kan men echter de absorptieformule (DE BOER, 1940) gebruiken, om na te gaan of er storende zelfabsorptie optreedt van het spectraallijnenpaar Ag 3280/Ag 3383. Hiervoor werden relatieve zwartingen gemeten van het spectraallijnenpaar Ag 3280/Ag 3383 van de vijf blanco monsters van Sa 6a, Sa 11, Sa 22, rivierklei en Brocades zand. Uit de metingen is komen vast te staan, dat het zwartingsverschil van het spectraallijnenpaar Ag 3280/Ag 3383

onafhankelijk is van de aard van het materiaal. In figuur 33 is horizontaal uitgezet de zilver concentratie tegen verticaal de gemeten relatieve zwarting $\log\{i(\text{Ag } 3280)/i(\text{Ag } 3383)\}$. Volgens formule (69) (zie 2.6.3) is de richtingscoëfficiënt van de rechte in figuur 33 gelijk aan $\beta_{\text{Ag } 3280} + \beta_{\text{Ag } 3383}$. Uit figuur 33 volgt dat:

$$\beta_{\text{Ag } 3280} + \beta_{\text{Ag } 3383} = 0.0017$$

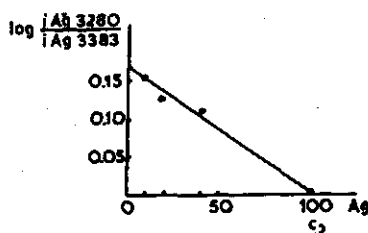
Reeds werd aangetoond (zie 5.4) dat:

$$\beta_{\text{Ag } 3280} = 0.0030, \text{ dus}$$

$$\beta_{\text{Ag } 3383} = -0.0013$$

Er is dus aangetoond, dat zowel Ag 3280 als Ag 3383 storende zelfabsorptie vertonen. Die van Ag 3382 is minder sterk dan die van Ag 3280. Ook hier blijkt, dat de relatie tussen Ag-concentratie en relatieve zwarting, gemeten als zwartingsverschil van het spectraallijnenpaar Ag 3280/Cu 3274 het beste beschreven kan worden met de empirische formule van LOMAKIN.

Indien de proefopzet uitgevoerd zou zijn bij een aanzienlijk groter concentratie-interval van de inwendige standaard, dan zou wellicht de absorptieformule meer betekenis hebben gekregen.



Figuur 33

Relatie tussen de zilverconcentratie en $\log \frac{i(\text{Ag } 3280)}{i(\text{Ag } 3383)}$

Om de invloed van de definitie van het begrip relatieve zwarting op de nauwkeurigheid van de quantitative bepaling van een analyse-element (bijvoorbeeld koper) te kunnen nagaan, zijn in tabel 16 naast de schattingen van x (rij 4) met $Z(x+na, c_2)$ als uitgangspunt, ook die, verkregen met het zwartingsverschil ($h(x+na, c_2)$) als maat voor de relatieve zwarting, van tabel 14, rij 4, overgenomen in tabel 16, rij 5. Zowel in rij 4 als in rij 5 van tabel 16 vindt men voor elk monster vijf onafhankelijke schattingen van het kopergehalte x_i (voor $i = 1, 2, 3, 4, 5$). Immers bij elk concentratieniveau van de inwendige standaard vindt men een onafhankelijke schatting van het kopergehalte x_i . Het absolute verschil tussen de uitersten van de betreffende serie schattingen wordt spreidingsbreedte of range genoemd en aangeduid als $u_1(Z)$ of $u_1(z)$. De berekende spreidingsbreedten staan aangegeven in

tabel 16, kolom 7. In deze kolom staan dus de paren van getallen $u_i(Z)$ (rij 4) en $u_i(z)$ (rij 5). Uit deze kolom volgt, dat voor elk van de vijf monsters $u_i(z) < u_i(Z)$, zodat het gerechtvaardigd is hieruit te concluderen, dat het zwartingsverschil als maat voor de relatieve zwarting de voorkeur verdient boven de zwartingsverhouding. De resultaten van het experiment bevestigen dus de in 2.5 gegeven theoretische veronderstellingen.

Voor het toetsen van de algebraïsche berekeningsmethode ($p \rightarrow f(p)$ methode) ten opzichte van de methode van de kleinste kwadraten werd gebruik gemaakt van de gevonden waarden van x voor Cu, Ni, Co, V, die vermeld zijn in respectievelijk de tabellen 14, 18, 20 en 22. Het Brocades zand werd buiten beschouwing gelaten, omdat hierin het cobalt en het vanadium als verontreiniging niet aanwezig waren. Uit de gegevens van bovengenoemde serie tabellen werd eveneens de spreidingsbreedte van het gehalte van het analyse-element van het monster x_i ($i = 1, 2, 3, 4$) berekend als functie van de methode van de kleinste kwadraten (u_i (kl. kw.)) en als functie van de $p \rightarrow f(p)$ methode ($u_i(p \rightarrow f(p))$). De paren van getallen (16 in totaal) u_i (kl. kw.) en $u_i(p \rightarrow f(p))$ staan genoemd in kolom 7 van de tabellen 14, 18, 20 en 22. In geen van de 16 gevallen was de spreidingsbreedte als functie van de $p \rightarrow f(p)$ methode kleiner dan de spreidingsbreedte als functie van de methode van de kleinste kwadraten.

Voor het gegeven experiment was de methode van de kleinste kwadraten als berekeningsmethode te prefereren boven de $p \rightarrow f(p)$ methode. Er werd nog nagegaan hoeveel maal nauwkeurig de berekeningsmethode van de kleinste kwadraten is ten opzichte van de $p \rightarrow f(p)$ methode. Met andere woorden, stel:

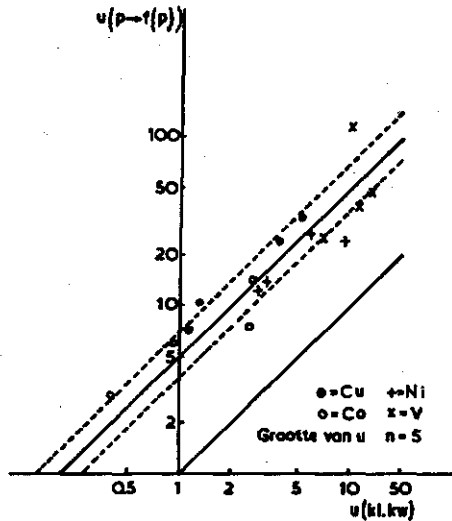
$$u_i(p \rightarrow f(p)) = \lambda u_i(\text{kl. kw.})$$

In figuur 34 is horizontaal $u(\text{kl. kw.})$ uitgezet tegen verticaal $u(p \rightarrow f(p))$ op tweezijdig logaritmepapier. Uit deze figuur volgt, dat $\lambda = 5$. Het 97.5% tweezijdig betrouwbaarheidsinterval van de aannemelijke schattingen over λ is bepaald door:

$$3.7 < \lambda < 7.$$

Uit de experimenten is aangetoond, dat de methode van de kleinste kwadraten gemiddeld vijf keer zo nauwkeurig is als de $p \rightarrow f(p)$ methode.

Voor het toetsen van de formule van CSEŤI (formule (86), zie 3.2.2) beperken we ons tot het koperonderzoek. Substitutie van de gegevens van tabel 13 in de formule van CSEŤI van de monsters Sa 6a, Sa 11, Sa 22 en rivierklei geeft schattingen voor x_i . Het resultaat van de berekeningen is vermeld in tabel 26.



Figuur 34
Relatie tussen $u(\text{kl. kw.})$ en $u(p \rightarrow f(p))$.

Tabel 26
Overzicht van de gevonden Cu gehalten, berekend met de formule van CSETI

Ag gehalte	4	10	20	40	100
Sa 6a	46	n. a	9	n. a	n. a
Sa 11	34	49	15	40	50
Sa 22	30	0	n. a	n. a	n. a
rivierklei	20	n. a	n. a	22	50

Uit tabel 26 volgt, dat 8 van de 20 monsters een negatief kopergehalte opleverden. Deze monsters staan in de tabel aangegeven als n. a, dat wil zeggen niet aanvaardbaar. Op grond van de resultaten van tabel 26 wordt de methode van de reeksontwikkeling als berekeningsmethode onbruikbaar geacht.

Het toetsen van de grafische extrapolatie- en grafische substitiemethode is achterwege gelaten.

Resumerend kan gezegd worden, dat voor de spectraallijnen V 3184, Cu 3274, Ni 3414, Pd 3421 en Co 3452 geen reder aanwezig is om bij het gegeven concentratie-interval (0 - 500 d. p. m.) de hypothese $c = a \cdot i$ te verwerpen. Met behulp van de absorptieformule kon worden aangetoond, dat zelfs bij zeer lage zilverconcentraties (0 - 100 d. p. m.) zowel Ag 3383 als Ag 3280 aan storende zelfabsorptie onderhevig waren. Voor het beschrijven van het verband tussen de Ag-concentratie en $h(\text{Ag 3280, Cu 3274})$, bleek de formule van LOMAKIN preferent te zijn boven de absorptieformule. Indien de proefopzet uitgevoerd zou zijn bij een aan-

zienlijk groter concentratie-interval van het Ag, dan zou wellicht de absorptieformule meer betekenis hebben gekregen.

Experimenteel werd aangetoond, dat bij de toepassing van het kwantitatieve onderzoek het zwartingsverschil als maat voor de relatieve zwarting de voorkeur verdient boven de zwartingsverhouding. De resultaten van dit experiment bevestigen dus voldoende de theoretische veronderstellingen.

Voor het betreffende experiment is het principe van de kleinste kwadraten gemiddeld vijfmaal zo nauwkeurig als die van de $p \rightarrow f(p)$ methode.

Uit het koperonderzoek is gebleken, dat het uitwerken van de additiemethode volgens de formule van CSÉTI negatieve resultaten tengevolge heeft. De methode van de reeksontwikkeling is bij normale toepassing van de additiemethode onbruikbaar.

De additiemethode kan het beste worden toegepast voor het vaststellen van ijklijnen van sporenelementen in grond- en gewasmonsters.

Een eenmaal vastgestelde koperijklijn (Cu 3274/Ag 3280) kan worden toegepast voor het kwantitatieve koperonderzoek in grond- en gewasmonsters. Een koperijklijn wordt niet beïnvloed door de aard van het excitatiemilieu (anode- of kathodelaag methode).

Eenmaal vastgestelde Ni- en Co-ijklijnen met Pd 3421 als inwendige standaard zijn te gebruiken voor het grondonderzoek.

Het SiO_2 beïnvloedt de intensiteit van V 3184. De vanadiumijklijn (V 3184/Pd 3421) voor kleimonsters valt niet samen met die voor zuiver SiO_2 . Bij het opstellen van vanadiumijklijnen voor grondmonsters dient men voorzichtig te werk te gaan.

6. PRACTISCH ONDERZOEK AAN GRONDMONSTERS

Het quantitative onderzoek heeft betrekking op bepalingen van koper, nikkel, cobalt, vanadium en chroom in een aantal grondmonsters. Voor een beschrijving van de werkmethode wordt verwezen naar hoofdstuk 4, figuur 9, 10, 11, 12 en 13.

Onderzocht zijn een serie grondmonsters afkomstig uit de provincie Zeeland. Deze monsters werden verkregen door bemiddeling van de Stichting voor Bodemkartering te Bennekom. Ook werden onderzocht een serie grondmonsters afkomstig van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid te Groningen. Dit Instituut had het kopergehalte van de betreffende monsters reeds chemisch bepaald.

In de tabellen 27 en 28 vindt men de omschrijving, bemonsteringsdiepte en herkomst van respectievelijk de „Groningse” en Zeeuwse grondmonsters. Voor zover mogelijk staan in beide tabellen ook vermeld de gevonden gehalten van de betreffende sporenelementen. De ontbrekende gehalten liggen beneden de spectrale grensgevoeligheid. De in de tabellen 27 en 28 gevonden waarden zijn gemiddelden van duplo bepalingen.

Voor de berekening van de middelbare fouten van het gemiddelde van de duplo bepalingen werden de monsters ingedeeld in groepen volgens een meetkundige reeks (0 - 2 d.p.m., 2 - 4 d.p.m., 4 - 8 d.p.m. enz.). Per groep werd een schatting gemaakt van de middelbare fout van het gemiddelde van de duplo bepalingen, uitgedrukt in procenten van het geschatte gemiddelde der betreffende groep. Uit tabel 29, die een overzicht geeft van de gevonden resultaten, volgt dat de nauwkeurigheid van de duplo bepalingen toeneemt met toenemend gehalte van het analyse-element. Dit kan waarschijnlijk verklaard worden als gevolg van het feit, dat bij hogere concentraties van het analyse-element, de concentratieverhoudingen van het analysepaar tot één naderen. Voor de spectrochemische bepalingen van de betreffende sporenelementen in grondmonsters verdient het aanbeveling te werken met lagere concentraties van de inwendige standaard.

Indien men de resultaten van het spectrochemisch koperonderzoek vergelijkt met die van het chemische koperonderzoek, dan krijgt men uit de gegevens van tabel 27 de indruk, dat beneden 2 d.p.m. de Wageningse cijfers over het algemeen wat hoger zijn, terwijl boven 2 d.p.m. de beide bepalingsmethoden vrij goed met elkaar overeenstemmen. De spectrochemische bepalingsnauwkeurigheid zal kunnen worden opgevoerd door bij de verdere voorbereiding van de grondmonsters uit te gaan van fijn gemalen materiaal.

Bij het bestuderen van de cijfers van tabel 27 komt men tot de

No.	Omschrijving	Bemonste- ringsdiepte	Herkomst	Ni	Co	V	Cr	Cu Wag.	Cu Gron.
1	Duinzand	30 - 60 cm	Cadzand (Z. Vl.)	2.8	1.2	11.6	42.5	2.2	2.5
2	Dekzand	40 cm		1.7	4.1	4.1	13.2	3.1	3.9
3	Duinzand	30 - 60 cm	Koninginnepolder (Z. Vl.)	5.0	-	32	80	4.4	5.4
4	Pr W. B. 1068	20 - 60 cm	Ginneken (W. Br.)	2.8	-	8	28	3.6	7.8
5	Zand	10 - 30 cm	Lottum (Limb.)	6.2	2.3	2.6	62	18.2	8.3
6	Dekzand	40 cm	Hilvarenbeek	2.9	-	-	10.4	1.6	2.2
7	Duinzand	40 cm	Vrouwepolder, Walcheren	3.1	-	12	17.3	4.3	4.3
10	Podzol	100 cm	Barneveld (Geld.)	2.9	-	8.8	33.5	1.9	1.3
11	Heide	40 - 60 cm	Witharen-Ommerschans	-	-	-	12.6	1.8	1.1
12	Grasland	10 - 20 cm	Berkel-Almen (Geld.)	-	-	-	31	3.1	4.0
13	Podzol	40 cm	Opende (Fr.)	-	-	-	20	2.1	2.3
14	Bouwland, Löss	40 cm	Oosterbeek	8.8	2.8	7.6	11	3.4	5.3
15	Löss-podzol	70 cm	Arnhem	5.3	2.1	9.6	61	3.5	2.6
17	Bouwland		Nieuwvliet	9.6	4.0	58	124	5.1	3.6
18	Bouwland	30 - 40 cm	Nederweert-Beringen (L.)	2.1	-	7.4	49	3.3	2.2
19	Bouwland	130 - 170 cm	Varsveld (Geld.)	9.9	2.6	22.1	99	6.8	7.6
20	Bos-podzol	90 cm	Lage Vuursche (U.)	-	-	-	11.5	1.3	1.0
22	Bouwland	25 - 40 cm	Beringen (L.)	2.9	-	-	21	1.8	1.4
24	Podzol, dekszand	60 cm	Baarle-Nassau (N. Br.)	3.9	-	9.1	41.5	3.4	2.6
25	Geploegde heide	20 cm	Oosterhout (N. Br.)	3.5	-	6.9	6.3	2.0	2.0
26	N. O. P. kavel P 106			14.5	5.4	37	94	11.4	7.8
27	Heidepodzol		Lonneker (O.)	2.5	-	53	8	2.3	1.5
28		20 cm	Elspeet (Geld.)	2.8	-	-	6.4	1.5	1.6
29	Podzol	80 cm	Rijsbergen (N. Br.)	5.6	-	8.8	20.5	2.3	1.2
30	Grasland		Overijsselse Vecht	3.0	-	3.3	26.5	2.2	1.8
31	Hoge heide	100 cm	Siegerswoude (Fr.)	2.0	-	-	14	1.4	1.4
32	Lage heide	50 - 80 cm	Siegerswoude (Fr.)	-	-	7	36	3.4	1.2
35	Löss	60 cm	Hulsberg (L.)	17.0	7.2	54	166	13	14.7
36	Duinzand		Haamstede (Schouwen)	9.4	-	-	5	2.5	1.3
37	Heide	50 - 70 cm	Vlagtwedde	6.2	-	-	42	5	0.6
38	Heidepodzol	70 - 90 cm	Wijster (Dr.)	2.5	-	5.6	10	2.1	1.2
39	Bouwland	100 cm	Oude Mirdum (Fr.)	4.6	-	-	17.5	2.3	2.6
40	Rivierzand		Maas bij Eysden (L.)	37.0	13.7	71	180	145	174
41	Sloef		N. O. P.	17.7	6.9	49	145	9.0	9.0
43		60 cm	Brunsummerheide (L.)	-	-	-	9.1	5.0	4.2
44		6 cm	Lichtenberg (L.)	5.8	-	-	9.5	4.1	4.1
45		30 cm	Belfeld (L.)	8.3	-	15	21.5	6.3	6.4
47	Duinzand		Scheveningen	4.9	-	16	42	7.4	5.7
48		30 cm	"Sionshof" Nijmegen	5.3	-	-	10.6	3.1	4.5
50	Rivierzand		Wageningen	25.0	10.8	92	55	67	61
51			N. O. P.	6.5	1.8	28.5	64	7.9	6.4
52	Duinzand		Line (Z. H.)	7.6	-	-	31	6.3	8.4
54	Onder het veen		Emmercompascum (Dr.)	-	-	-	14.5	2.2	2.4
55	Tertiaire ontsluiting		Slenaken (L.)	52.0	13.8	170	42.5	7.4	15.1
56	Duinzand		Texel	-	-	7.5	62	0.9	1.4
61	Bouwland	30 cm	Philippine (Z. Vl.)	4.5	2.7	31.5	118	4.6	5.0
63	Duinzand	60 cm	Vlieland	-	-	4.3	4.4	1.4	1.0
65	Zandkuil	200 cm	Bergen op Zoom	-	-	-	-	2.1	1.6
66	Heide, grof dekszand	40-120 cm	Boxtel (N. Br.)	4.3	1.8	9.8	53.5	1.7	0.4
67	Fijnlemig dekszand	20-150 cm	Boxtel (N. Br.)	3.1	-	5.6	53.5	1.7	1.4
69	Heide, dekszand	60 cm	Heeze (N. Br.)	3.4	-	6	29.5	1.8	1.8
70	Stuifzand		Otterlo-Hoenderlo	1.7	-	-	9.7	2.4	1.2
71	Heidepodzol	40 - 60 cm	Witten-Assen (Dr.)	2.9	-	8.5	49	1.5	1.6
72	Stuifzand		Stroe bij Apeldoorn	-	-	-	17	1.3	2.2
73	Woeste grond-podzol	60 cm	St. Oedenrode (N. Br.)	-	-	-	11.2	1.7	1.2
74	"Oude" Texel		De Waal, Texel	2.4	-	9.5	23	4.3	5.8
75	Bouwland		Oss (N. Br.)	2.5	-	6.2	26.5	8.5	9.8
76	Stuifzand		Bakkeveen (Fr.)	1.4	-	-	7.2	1.4	1.0
78	Dekzand		St. Oedenrode (N. Br.)	2.3	-	-	31.5	1.6	1.8
83	Zware löss	10 - 30 cm	Wijnandsrade (L.)	15.2	8.3	73	210	5	17.6
85	Leemhoudend zand	10 - 30 cm	Maasbracht (L.)	6.8	3.1	14.8	35.5	9	10.1

Tabel 28
 Gehalten in d. p. m. van enige sporenelementen in kalkrijke zeekleimonsters uit Zeeland.

No.	Omschrijving	Bemonste- ringsdiepte	Herkomst	Ni	Co	V	Cr	Cu
1	lichte zavel	30 cm	Oud Noord Beveland polder	11.4	4.7	59	1657	7.3
2	lichte zavel	50 cm	Oud Noord Beveland polder	13.2	5.2	78	177	7.3
3	zware zavel	30 cm	Oud Noord Beveland polder	16.5	4.9	73	165	13.1
4	zware zavel	50 cm	Oud Noord Beveland polder	14.8	6.4	94	223	10.8
5	zware zavel	30 cm	Oud Noord Beveland polder	19.9	5.8	81	210	14.4
6	zware zavel	50 cm	Oud Noord Beveland polder	14.3	5.4	80	175	9.4
7	zeer lichte zavel	30 cm	Wissekerke polder	9.3	3.8	51	135	13.4
8	zeer lichte zavel	50 cm	Wissekerke polder	12.2	4.0	77	250	12.3
9	zeer lichte zavel	30 cm	Wilhelmina polder	6.7	3.1	54	200	14.4
10	zeer lichte zavel	50 cm	Wilhelmina polder	7.2	3.2	47	170	11.8
11	zeer lichte zavel	30 cm	Wilhelmina polder	9.9	3.4	58	166	15.7
12	zeer lichte zavel	50 cm	Wilhelmina polder	9.4	3.4	54	156	13.3
13	zware zavel	30 cm	Wilhelmina polder	20.5	6.9	88	219	22.5
14	zware zavel	50 cm	Wilhelmina polder	17.4	5.7	70	210	13.6
15	zware zavel	30 cm	Oost Nieuwland polder	19.5	5.4	84	159	30.5
16	zware zavel	50 cm	Oost Nieuwland polder	17.2	5.3	75	184	32.8
17	zware zavel	30 cm	Herenpolder	17.5	6.3	85	205	37
18	lichte klei	30 cm	Nieuw Sabbinge polder	20.6	8.4	127	244	38
19	zware zavel	30 cm	Zuidlandse polder	21	8.2	99	255	22
20	zware zavel	30 cm	Oud Sabbinge polder	17.9	5.7	85	210	19.3
21	lichte klei	30 cm	Westerland polder	21	7.6	119	201	30.5
22	lichte klei	50 cm	Westerland polder	23.6	9.6	125	245	22
23	zware zavel	30 cm	Westkerke polder	16.9	6.8	93	180	31
24		50 cm	Westkerke polder	23.5	10.4	160	260	15.9
25	zware zavel	30 cm	Schenge polder	14.5	5.7	90	300	17.5
26	zware zavel	30 cm	Nieuwe Kraaiert polder	10.8	4.6	66	193	16
27	lichte klei	30 cm	Oostpolder	19	8.4	103	320	17
28	matig zware klei	30 cm	Schenge polder	24.3	7.6	115	350	55
29	lichte klei	30 cm	Perponcher polder	29.8	9.2	144	460	66
30	lichte klei	50 cm	Perponcher polder	17	6.6	100	235	23.8
31	lichte zavel	30 cm	Goesche polder	13	3.8	53	175	32.8
32	lichte zavel	30 cm	Esch en Kraaiert polder	11.7	4.1	56	183	19.8
33	lichte zavel	50 cm	Esch en Kraaiert polder	10.3	4.4	53	150	23.5
34	lichte klei	30 cm	Donkerstelle	10	3.5	47	160	21.6

Tabel 29

Schattingen van middelbare fouten in procenten van het gemiddelde van duplo bepalingen bij diverse gemiddelden.

Cu dpm	2.2	5.9	14.5	23.0	43.0			$S(\sigma_x)$	
$S(\sigma_x)$ in %	15.6	12.4	9.2	5.1	7.7				12.0
Ni dpm	2.7	5.8	11.7	20.3	47	95	202		
$S(\sigma_x)$ in %	7.8	7.7	10.6	5.1	4.6	2.1	5.2		7.8
Co dpm	3.0	5.7	10.0	19.8	44.5	104.0	218		
$S(\sigma_x)$ in %	10.7	7.4	6.3	13.7	3.9	3.2	5.9		7.8
V dpm	6.2	10.5	26.0	51.0	88.0	168	364		
$S(\sigma_x)$ in %	11.5	10.8	10.0	11.9	10.0	7.9	5.6		10.3
Cr dpm	6.5	11.2	24.0	48.0	92.0	190	338		
$S(\sigma_x)$ in %	24.0	23.0	23.2	34.0	21.0	10.0	18.0		23.0

Tabel 30

De kleinste waarde van KENDALL's rangcorrelatiecoëfficiënt waarvoor geldt:

$$P(\tau > \tau | H_0, n) \leq 0.005$$

n	18	31	34	36	40
τ	0.45	0.32	0.31	0.30	0.28

Tabel 31

Schattingen van diverse τ 's behorende bij de Groningse grondmonsters.

	Co		Cu		V		Cr	
	n	τ	n	τ	n	τ	n	τ
Ni	18	0.69	31	0.65	36	0.53	31	0.36
Co			18	0.48	18	0.57	18	0.29
Cu					36	0.48	31	0.51
V							36	0.43

Tabel 32

Schattingen van diverse τ 's behorende bij de grondmonsters uit de provincie Zeeland; n = 34.

	Co	Cu	V	Cr
Ni	0.76	0.38	0.71	0.52
Co		0.30	0.82	0.55
Cu			0.28	0.19
V				0.60

conclusie, dat voor duinzand, stuifzand, podzol en bouwland de gehalten aan sporenelementen over het algemeen aan de lage kant zijn. Opvallend is ook het grote aantal open plaatsen. Voor de lössgronden (monsters 14, 15, 35, 83) daarentegen is het gehalte aan sporenelementen tamelijk hoog. Hetzelfde kan gezegd worden van het rivierzand (monsters 40 en 50), N. O. P. kavel 106 (monster 26) en het leemhoudend zand uit Maasbracht (monster 85)

Als gevolg van de heterogeniteit van de „Groningse” grondmonsters zijn meer uitgebreide statistische berekeningen achterwege gelaten.

Uit tabel 28 volgt, dat de gehalten aan sporenelementen in kleigronden over het algemeen hoger zijn vergeleken met die van de zandgronden (tabel 27). Ofschoon het cijfermateriaal van tabel 28 wijst in de richting van normale verdelingen, zijn meer uitgebreide statistische berekeningen in dit proefschrift niet opgenomen. Gemakshalve zijn echter in tabel 28 voor elke reeks afzonderlijk de beide uitersten, alsmede de gevonden schattingen van het gemiddelde van de overige cijfers onderscheiden.

Voor het nagaan van een mogelijke samenhang tussen de verschillende sporenelementen in de „Groningse” en Zeeuwse grondmonsters, werd gebruik gemaakt van KENDALL's rangcorrelatiecoëfficiënt τ (24).

Tabel 30 geeft voor enkele waarden van n de kleinste waarde van $\underline{1}$, waarvoor geldt:

$$P(\underline{1} > \tau \mid H_0, n) < 0.005$$

Voor het toetsen van de nul hypothese H_0 : „er is geen correlatie tussen de betreffende grootheden” werd gebruik gemaakt van tabel 30. De nulhypothese H_0 wordt verworpen, indien men bijvoorbeeld bij $n = 18$ voor τ een waarde vindt, die groter is dan 0.45. Het verwerpen van de nulhypothese H_0 gaat gepaard met het accepteren van de alternatieve hypothese H : „er is correlatie tussen de betreffende grootheden”.

Een overzicht van de uitgevoerde berekeningen van de „Groningse” grondmonsters vindt men in tabel 31. Uit de tabellen 30 en 31 volgt, dat over het algemeen de rangcorrelatiecoëfficiënten tussen de verschillende elementen hoog zijn. Een uitzondering hierop vormt het cobalt, dat met de overige elementen minder hoge coëfficiënten vormt.

Voor de monsters uit de provincie Zeeland is $n = 34$. Uit tabel 30 volgt, dat er sprake is van enige correlatie, indien voor τ een waarde gevonden wordt, die groter is dan 0.31. Uit tabel 32 volgt, dat aan bovengenoemde voorwaarde meestal voldaan wordt. Voor de combinaties (Co, Cu), (Cu, V) en (Cu, Cr) wordt aan bovengenoemde voorwaarde niet voldaan. Er is geen reden om de nulhypothese H_0 : „Er is geen correlatie tussen (Co, Cu), (Cu, V) en (Cu, Cr)” te verwerpen.

S A M E N V A T T I N G

In de eerste drie hoofdstukken werd behandeld de theoretische grondslag van de kwantitatieve spectraalanalyse, de methode van de variabele inwendige standaard en de additiemethode. De overige hoofdstukken geven een beschrijving van de uitgevoerde experimenten.

Het doel van het proefschrift was de toetsing van de additiemethode met variabele inwendige standaard. De fundamentele wet ($c = a \cdot i$), gebaseerd op fysieke grondslag werd getoetst ten opzichte van de formule van LOMAKIN ($c = a \cdot i^m$) en de absorptieformule ($c \exp bc = a' \cdot i$).

Bij de theoretische behandeling van de kwantitatieve spectraalanalyse werden twee definities gegeven van het begrip relatieve zwarting, namelijk het zwartingsverschil en de zwartingsverhouding van het spectraallijnenpaar. Met behulp van een reeks experimenten werd nagegaan aan welke definitie de voorkeur gegeven moet worden.

Voor Cu 3274, Ni 3414, Co 3453, V 3184 en Pd 3421 bleek de fundamentele wet te gelden. Voor Ag 3280 geldt de formule van LOMAKIN.

De relatieve zwarting kan het best gedefinieerd worden als het zwartingsverschil $\Delta(c_1, c_2)$ van het spectraallijnenpaar (5.6). Men bereikt daardoor tevens, dat de richtingscoëfficiënt van de ijklijn onafhankelijk is van de gamma van de fotografische plaat (figuur 3).

Indien de richtingscoëfficiënt van een ijklijn gelijk is aan 1, dan kan bij het uitwerken van de additiemethode zowel gebruik gemaakt worden van de grafische extrapolatiemethode als van de methode van de kleinste kwadraten. In alle andere gevallen geeft de methode van de kleinste kwadraten de beste resultaten. Voor de betreffende serie experimenten bleek deze gemiddeld vijfmaal zo nauwkeurig te zijn als de $p \rightarrow f(p)$ methode.

De middelbare fout van het gemiddelde van een duplo bepaling van Cu, Ni, Co en V bedraagt 10%. De chroombepaling is minder nauwkeurig. Dit is een gevolg van het feit, dat de zwartingslijnen van Pd 3421 en Cr 4254 niet evenwijdig lopen, zodat de relatieve zwartingen minder nauwkeurig gemeten kunnen worden.

Het gehalte aan sporenelementen (Cu, Ni, Co, V, Cr) is in kleigronden hoger dan in zandgronden. Zowel in klei- als in zandgronden werden hoge correlaties gevonden tussen Ni, Co en V.

De resultaten van de spectrochemische en chemische Cu bepalingen van een aantal zandgronden stemmen met elkaar overeen.

SUMMARY

1. Introduction

The principle of quantitative spectralanalysis, discussed in chapter 1, is further developed in chapters 2 and 3. The subsequent chapters contain the results of the experiments.

2. The variable internal standard

Discussing the theoretical background of the variable internal standard method, the three known formulas in spectrochemical literature (6), (7) and (8), were used as starting-points.

The densities of the spectrallines were always measured by using SCHUFFELEN's formula (18). It follows from formula (19) that, except for one constant ($-\log A$), SCHUFFELEN's formula is identical to the transformation formula of SEIDEL.

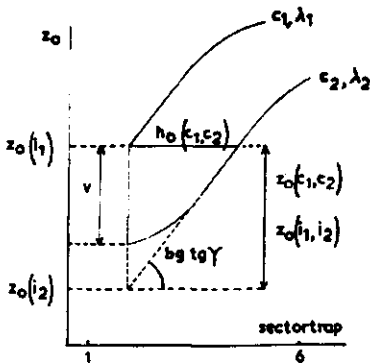


Figure 2

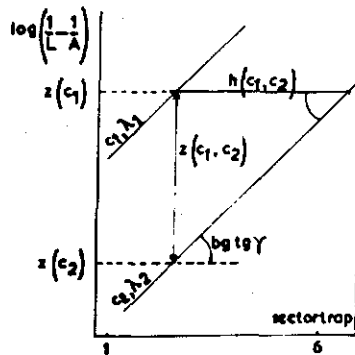


Figure 3

The relative density (c_1, c_2) is commonly defined as the difference between the densities of the analysis-pair; see formula (20). As a measure for the relative density the horizontal distance $h_0(c_1, c_2)$ between the blackening-curves as given in figure (2) has been taken. As a result of the use of SCHUFFELEN's formula, especially in the lower concentration range, the blackening-curves are straight lines; see figure (3) and formula (24).

JAYCOX and PRESCOTT (1956) defined the relative density $Z(c_1, c_2)$ as the ratio of densities of the analysis-pair; see formula (21). This definition causes difficulties. It follows from formula (26) that the ratio of densities depends on the temperature of the arc and upon the quantity of material consumed.

SOME FORMULAS

$$I = Q \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (3)$$

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{Q_1 N_1}{Q_2 N_2} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{kT}\right) \quad (4)$$

$$c = a \cdot i \quad (6)$$

$$i = k \cdot c^{m'}; \quad c = a \cdot i^m \quad (7)$$

$$c \cdot \exp(bc) = a'i; \quad i = a \cdot c \cdot \exp(bc) \quad (8)$$

$$z(i) = \log i \quad (9)$$

$$z_L \text{ (SCHUFFELEN)} = \log\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{A}\right) \quad (18)$$

$$\log\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{A}\right) = \log\left(\frac{A}{L} - 1\right) - \log A \quad (19)$$

$$z(i_1, i_2) = z(i_1) - z(i_2) = \log\left(\frac{i_1}{i_2}\right) \quad (20)$$

$$Z(i_1, i_2) = \frac{z(i_1)}{z(i_2)} = \frac{\log i_1}{\log i_2} \quad (21)$$

$$z(i_1, i_2) = z(c_1, c_2) \quad (22)$$

$$Z(i_1, i_2) = Z(c_1, c_2) \quad (23)$$

$$z(c_1, c_2) = \gamma h(c_1, c_2) \quad (24)$$

$$Z(i_1, i_2) = \frac{\frac{\epsilon_1}{kT} + \ln Q_1 N_1}{\frac{\epsilon_2}{kT} + \ln Q_2 N_2} \quad (26)$$

$$c_1 = a_1 \cdot i_1^m \quad (27)$$

$$c_2 = a_2 \cdot i_2^{m+n} \quad (28)$$

$$\log c_1 = m \log\left(\frac{i_1}{i_2}\right) + \frac{m}{m+n} \log c_2 + \log a_1 \cdot a_2^{-\frac{m}{m+n}} \quad (31)$$

$$A = \log a_1 \cdot a_2^{\frac{m}{m+n}}; \quad M = \frac{m}{m+n} \text{ and } P = M^{-1} \quad (32)$$

As the ratio of densities is dependent on the time of exposure, it is desirable to measure the densities concerned in a constant stepsector. Furthermore it is advisable to use a fixed procedure of development, whilst the measurement of densities should be carried out at constant A_0 , i.e. the galvanometer-deflection of the microphotometer on an unexposed part of the photographic plate. When applying the variable internal standard combined with the addition method, complications may still be expected. They will be discussed later.

In 2.6 consideration is given to the application of the variable internal standard method, taking formula (7) combined with the formulas (20) and (21) as starting-points, and using formula (8) together with formula (20).

Combining formula (7) and (20) leads to formula (33). This formula shows the relation between the concentration of the analysis-pair and the relative density $z(c_1, c_2)$. Standard samples are needed for estimation of the constants m , M and A of formula (33). The standard samples may be obtained from a suitable collection for the research. The concentration of the internal standard of these samples may be established colorimetrically, whilst the concentration of the element to be analysed can be obtained by the addition method (chapter 3).

A working line indicates the relation between the logarithm of the concentration of the analysis element and the relative density $z(c_1, c_2)$ at constant concentration of the reference element. To a variable internal standard belongs a family of parallel lines.

At an early stage of the quantitative spectralanalysis it was common practise to use a constant internal standard. For preparing the working line a constant amount of the internal standard was added to the standard samples. For investigation of the unknown samples the same amounts of the internal standard were added.

More recently the variable internal standard method was developed. Efforts were made to choose as a variable internal standard an element present in the sample at a concentration which produced a visible spectrum with many lines more or less regularly distributed in the wavelength region. Under these circumstances it is possible to use such an element as an internal standard for the simultaneous determination of a number of analysis elements.

For the quantitative determination of trace elements in soil and plant samples iron is usually chosen as a variable internal standard.

DAVIDSON and MITCHELL (1940); SCOTT (1946) and SMIT (1952) developed a method by which it was possible to replace the "continuous" collection of working lines c_2 of the analysis element by one working line c_2^* (at an imaginary fixed concentration c_2^* of the reference element), combined with a "correction curve". The imaginary fixed concentration c_2^* is approximately equal to the mean of the concentrations of the reference element in the samples to be analysed.

$$\log c_1 = m z(c_1, c_2) + M \log c_2 + A \quad (33)$$

$$\log c_1 = m z(c_1, c_2) + f(c_2) \quad (34)$$

$$f(c_2) = M \log c_2 + A \quad (35)$$

$$\log c_1 = m \cdot \gamma \cdot h(c_1, c_2) + M \log c_2 + A \quad (36)$$

$$m \cdot \gamma = m_\gamma \text{ en } (m+n) \cdot \gamma = (m+n)_\gamma \quad (37)$$

$$\log c_1 = m_\gamma \cdot h(c_1, c_2) + M \log c_2 + A \quad (38)$$

$$\log c_1 = m_\gamma \cdot h(c_1, c_2) + f(c_2) \quad (39)$$

$$M = \frac{m}{m+n} = \frac{m_\gamma}{(m+n)_\gamma} \quad (42)$$

$$z(c_1, c_2) + d(c_2, c_2^*) = z(c_1, c_2^*) \quad (45)$$

$$d(c_2, c_2^*) = (m+n)^{-1} \log c_2 - (m+n)^{-1} \log c_2^* \quad (46)$$

$$d'(c_2, c_2^*) = ((m+n)_\gamma)^{-1} \log c_2 - ((m+n)_\gamma)^{-1} \log c_2^* \quad (48)$$

$$\log c_2 = P \log c_1 - PA \quad (49)$$

$$A_1 = \log a_1 \quad A_1 - A_2 = A \quad (59)$$

$$A_2 = M \log a_2 \quad M \cdot P = 1$$

$$\log c_1 = (M \log c_2 - A_2) Z(c_1, c_2) + A_1 \quad (60)$$

$$M \log c_2 - A_2 = \varphi(c_2) \quad (61)$$

$$\log c_1 = \varphi(c_2) Z(c_1, c_2) + A_1 \quad (62)$$

$$Z(c_2, c_1) \log c_1 = M \log c_2 - A_2 + Z(c_2, c_1) A_1 \quad (63)$$

$$Z(c_2, c_1) \log c_1 = \varphi(c_2) + Z(c_2, c_1) A_1 \quad (64)$$

$$Z(c_1, c_2^*) = \frac{1}{\varphi(c_2^*)} \varphi(c_2) Z(c_1, c_2) \quad (65)$$

$$\beta_1 c_1 + \log c_1 = z(c_1, c_2) + \beta_2 c_2 + \log c_2 + \delta \quad (66)$$

$$\beta c + \log c = f(c) \quad (67)$$

$$f(c_1) = z(c_1, c_2) + f(c_2) + \delta \quad (68)$$

$$z(c_1, c_2) = \beta_1 + \beta_2) c_1 + \delta \quad (69)$$

The correction curve gives the relation between the concentration c_2 of the reference element and a correction factor $d(c_2, c_2^*)$ to be added to the measured relative density $z(c_1, c_2)$, in order to obtain the relative density $z(c_1, c_2^*)$, which would have been found if the concentration of the reference element in the sample to be analysed had been c_2^* instead of c_2 . After making the correction mentioned the working line c_2^* can be used for the determination of the concentration c_1 of the analysis element of the sample.

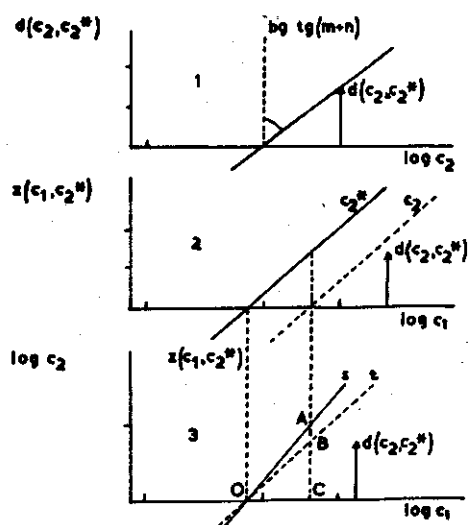


Figure 4

The correction curve (equation (46); figure 4.1) is a straight line. In figure 4.2 the corresponding working lines d and c_2^* are plotted. The vertical distance between the lines is $d(c_1, c_2^*)$.

By using formula (33) it is also possible to apply the variable internal standard method without making use of working lines.

The complications of the variable internal standard method may also be solved in another manner. For the sake of convenience we consider variable synthetic standard samples at various levels of the internal standard. As a result of this a family of parallel working lines is obtained for the analysis element and another for the internal standard.

These two sets may be adjusted independently with the aid of the formulas derived in 2.7. The great advantage is that one gains a good impression of the relation between the two sets of working lines. The adjustment of the sets of working lines results in an intersection of the working lines with the axis on which the concentrations of c_1 or c_2 are plotted. These intersections show at which concentrations of the analysis-pair the relative density is equal to zero. This relation, which is described with equation

$$m = \frac{\sum_{l=1}^W \frac{\sum x_l \cdot \sum y_l}{n}}{\sum_{l=1}^W \frac{\sum x_l \cdot \sum x_l}{n_l}} \quad (73)$$

$$\log(x + na) = m F(x + na) + q \quad (76)$$

$$\log \frac{x + n_2 a}{x + n_1 a} = m_1 \{F(x + n_2 a) - F(x + n_1 a)\} \quad (77)$$

$$x \mid \{(n_1, n_2); m = m_1\} = \frac{n_2 a - n_1 a \cdot t(n_1, n_2)}{t(n_1, n_2) - 1} \quad (78)$$

$$t(n_1, n_2) = {}^{10}\exp m_1 \{F(x + n_2 a) - F(x + n_1 a)\} \quad (79)$$

$$n_1 = 0, 1, 2, \dots, n_2 - 1$$

$$n_2 = 1, 2, \dots, n_2 - 1, n_2$$

$$x \mid \{(0, n_2); m = m_1\} = \frac{n_2 a}{t(0, n_2) - 1} \quad (80)$$

$$\frac{\log(x + a) - \log x}{\log(x + na) - \log x} = \frac{F(x + a) - F(x)}{F(x + na) - F(x)} \quad (88)$$

$$x = p \cdot a \quad (89)$$

$$\frac{\log(1 + \frac{1}{p})}{\log(1 + \frac{n}{p})} = f(p) = \frac{F(x + a) - F(x)}{F(x + na) - F(x)} \quad (90)$$

$$t(F(x + na)) = {}^{10}\exp f(x + na) \quad (91)$$

$$\log c_2 = (m + n) z(c_2, x + na) + f(x + na) \quad (93)$$

$$f(x + na) = P \log(x + na) - PA \quad (94)$$

$$\log(x + na) = M f(x + na) + A \quad (95)$$

$$Z(x + na, c_2) \log c_2 = R \cdot Z(x + na, c_2) + \varphi(x + na) \quad (96)$$

$$\varphi(x + na) = P \log(x + na) - PA_1 \quad (97)$$

$$\log(x + na) = M \varphi(x + na) + A_1 \quad (98)$$

$$f(x + na) - \varphi(x + na) = PA_2 = R \quad (99)$$

(49) is graphically represented in figure 4.3 as the line s . In this figure the relation with the correction curve of figure 4.1 is also represented. Figure 4.2 has been superimposed on figure 4.3. This is possible since both figures have the same concentration axis. The line t of figure 4.3 is identical with line c_2^* of figure 4.2. The correction factor $d(c_2, c_2^*)$ appears in figure 4.3 as the line BC . From line s an idea can be obtained of the relation between the two sets of working lines. This makes it possible to investigate any collection of samples.

Combining formula (7) with (21) leads to formula (60), from which formula (62) may be derived with the aid of formula (61). The slope of the working line is a function of c_2 . By application of the variable internal standard method the set of working lines of the analysis element converges into one point. This set may be transformed to a family of parallel lines corresponding with formula (63) or (64) with slope A_1 and constants $\varphi(c_2)$. Standard samples are needed for estimation of the constants M , A_1 , A_2 and $\varphi(c_2)$. The relation between the constants A_1 , A_2 , A , M and P is given in formula (59).

From formula (62) a correction line may be derived. In this case the relation between the measured relative density $Z(c_1, c_2)$ and the imaginary fixed density $Z(c_1, c_2^*)$ is given by formula (65). The use of an imaginary fixed working line combined with a correction line corresponding with formula (65) is unnecessary since both the formulas (62) and (65) contain the same factor $\varphi(c_2)$. $Z(c_1, c_2)$. This shows that for the application of the variable internal standard method the use of formula (62) combined with formula (61) is most suitable.

Formula (8) combined with formula (20) gives formula (66), indicating the relation between the concentrations of the analysis-pair and the relative density $z(c_1, c_2)$ in connection with the absorption factors β_1 and β_2 . After estimation of β_1 , β_2 and δ it is possible to apply the variable internal standard method. Consider the case that the concentration c_2 of the reference element of an unknown sample is determined colorimetrically and that we want to determine the concentration c_1 of the analysis element spectrochemically. This can be done in various steps. With the aid of a curve, indicating the relation between c_2 and $f(c_2)$ (see formula 67), it is possible to determine $f(c_2)$ graphically. Then substitution of $f(c_2)$ in formula (68) gives an estimation of $f(c_1)$.

Finally, with a curve, in which c_1 is plotted against $f(c_1)$ (see also formula 67), it is possible to find c_1 .

Summarising it can be stated that for the quantitative determination of the analysis elements, with a (variable) internal standard the formula of LOMAKIN, as well as the absorption formula can be used to deduce the working lines. For practical reasons in many cases the use of the formula of LOMAKIN is preferable to using the absorption formula, even in case there is some interfering selfabsorption. The absorption formula is probably most suitable to prove interfering selfabsorption.

It has been explained that when applying the variable internal

standard method the use of the formula of JAYCOX and PRESCOTT probably caused difficulties. This will be experimentally shown in chapter 5.

3. *The addition method with constant and variable internal standard*

Assume that we have a sample in which the analysis element is present at a concentration x and that an internal standard element is also present, which may or may not have been added. By means of additions of the analysis element it is possible to prepare other samples with various concentrations $(x + na)$ for $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ at constant concentration of the internal standard.

It is possible to determine the corresponding relative densities $F(x + na)$ of these samples, which may be $z(x + na)$ or $Z(x + na)$.

The corresponding working line has been formulated as equation (76) in which x , m and q are constants and na and $F(x + na)$ are the variables. For the solution of the problem there are 5 methods which will now be discussed.

The first method is based upon the method of the least squares. We start by substituting an arbitrary value of one of the parameters in formula (76), preferably m or x . From this it is possible to calculate the other constants of the line and $S(\sigma)$.

Repeating the calculations for other arbitrary values of the parameters concerned, it is possible to determine at which value of m or x the sum of squares of the deviations of the line (or $S(\sigma)$) reaches its minimum.

If one wishes to determine a working line with the aid of only one sample from the collection to be analysed, then it is most appropriate to choose x as substitution parameter.

As an illustration for this we refer to tables 5 and 6. The experimental results of table 5 are taken from the thesis of ROSENDAHL (1955). If one wishes to determine a working line for more samples from the collection to be analysed, then it is most appropriate to choose different values of m for comparison.

The calculation of x at one chosen value of m can be carried out with formulas (78) or (80). See for example tables 2 and 3, and tables 5 and 7.

The second method is based on a series development introduced by CSÉTI (1957). This method is described briefly in 3.2.2. unknowns m , q and x . OERTEL (1944), GILLES and EECKHOUT (1953), EICHHOFF and MAINKA (1955) and ROSENDAHL (1955) used a formula, which is equivalent to formula (88). This formula can be simplified by substituting $p.a$ for x . Now formula (88) changes into the $p \rightarrow f(p)$ formula (formula 90, table 4 and figure 5).

ADDINK (1951) proposed the graphical substitution method. For this method we refer to 3.2.4, figure 6.

Finally we have the well known addition plot method, developed by HARVEY (1950), AHRENS (1950, 1951, 1954) and ADDINK (1951).

The characteristic of this method is briefly described in 3.2.5, figure 7. The addition plot method must only be used when the slope of the working line (formula (76)) is equal to unity.

Since the addition method with variable internal standard can be considered as a variant of the addition method with constant internal standard, consideration is only given to the method of the least squares for different comparison values of m , for the solution of the problems concerned.

The assumption is made that the addition method is repeated for some samples to be analysed at various known concentrations of the internal standard. For the case that the relative densities were measured as $z(x+na, c_2)$, for each level of the internal standard, with the aid of formula (33) it is possible to estimate $x | m = m_1$. At this point the problem has been reduced to the problem of the variable internal standard method with "known" concentrations of the analysis-pair (2.6.1). The sum of squares of the deviations belonging to formula (33) for $m = m_1$ can also be calculated.

Repeating the calculations for other arbitrary comparison values of m it is possible to determine at which value of m the sum of squares of the deviations belonging to formula (33) reaches a minimum.

It is possible to effect a control calculation by adjustment of the family of working lines of the internal standard, described in formula (93). This gives estimates for the parameters $(m+n)$ and $f(x+na)$. The problem can finally be solved by using formula (95), which is identical to formula (76).

For the case that the relative densities were measured as $Z(x+na, c_2)$, the problem is more complicated, because according to formula (62) the slope of the working line depends upon c_2 . With the aid of the dilution method, of which the principles have been discussed in 3.4, it is possible to estimate $\varphi(c_2)$ for the different values of c_2 . Subsequently it is possible to estimate $x \varphi(c_2)$ for various levels of c_2 with formula (80). At this point the problem has been reduced to that of the variable internal standard method with known concentrations of the analysis-pair. For the solution of this problem we refer to 2.6.2.

A control calculation can be made by adjustment of the family of transformed working lines of the internal standard, described by formula (96), giving estimates of R and $\varphi(x+na)$. The problem can finally be solved using formula (98), which is identical to formula (76).

It appears from formula (99) that the difference between $f(x+na)$ and $\varphi(x+na)$ is equal to the constant $PA_2 = R$.

4. Application of the addition method with constant internal standard for the determination of working lines of some analysis elements

In this chapter the preparation of standard samples, the excitation conditions and the results of this preliminary experiment are discussed.

5. *Application of the addition method with variable internal standard for the determination of working lines of some analysis elements*

The measured relative densities of the analysis elements copper, nickel, cobalt and vanadium are represented in tables 13 (15), 17, 19 and 21. The sum of squares of the deviations belonging to formula (38) is plotted against the various values of m_γ in figures 14, 21, 25 and 29 respectively. The estimates of the contents of the analysis elements belonging to the smallest variance are given in tables 14 (16), 18, 22 and 24, and the working lines concerned in figures 15 (19), 22, 26 and 30.

The relation between the concentrations of the analysis-pair at equal relative densities are plotted in figures 16, 23, 27 and 31. Figure 18 shows the relation between $f(x + na)$ and $\varphi(x + na)$. Figure 20 shows the family of parallel lines obtained by transformation of the set of working lines of copper of figure 19. For testing the method of least squares with the aid of known data, the internal standard was regarded as an "analysis element", and the analysis element as an "internal standard". Subsequently the concentration serie e. g. (4, 10, 20, 40, 100) of silver was replaced by $(x, x + 6, x + 16, x + 36, x + 96)$. For each value of x it is possible to adjust the family of working lines of the "analysis element", without knowing the concentration of the "internal standard". Finally this gives the sum of squares of the deviations belonging to formula (39).

Repeating the calculations for other arbitrary values of x it is possible to determine for which value of x the sum of squares of the deviations belonging to formula (39) reaches a minimum. This has been graphically represented in the figures 17, 24, 28 and 32 for silver, palladium, palladium and palladium as "analysis elements" and copper, nickel, cobalt and vanadium as "internal standards" respectively. The minimum values found for silver and palladium are in accordance with the theoretical values of 4 and 18.8 p. p. m. respectively.

It follows from table 25 and figure 33 that for the spectral-lines concerned only silver 3280 and silver 3383 show interfering selfabsorption. Describing the relation between the concentration of silver and the relative densities of silver 3280, copper 3274 (internal standard) the formula of LOMAKIN is preferable to the absorption formula. Furthermore it was proved that the difference between densities as a measure for the relative density is to be preferred above the ratio of densities. The method of the least squares is on the average 5 times more accurate than the $p \rightarrow f(p)$ method (see figure 34).

The results obtained with the method of CSÉTI are not satisfactory. The ratio of intensities of the spectrallines V 3184/Pd 3421 is weakened in the presence of silicium.

6. *Practical work on soil samples*

Tables 26 and 28 give the concentrations of minor elements of a number of soil samples. In general the contents of minor elements in sandy soils (table 27) were low compared with those in clayey soil (table 28). From tables 30 and 31 it follows that the correlation-coefficients of KENDALL for the various elements were significant.

In sandy soils no correlations have been found between cobalt and the other elements. In clayey soils (tables 30 and 32) no correlations exist between (Co, Cu) (Cu, V) and (Cu, Cr).

LITERATUUR

1. ADDINK, N. H. W., (1951) *Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas* 70, 155.
2. ADDINK, N. H. W., (1953) *Spectrochim. Acta* 5, 495.
3. ADDINK, N. H. W., (1955) *Microchim. Acta* 2/3, 703.
4. AHRENS, L. H., (1950) *Spectrochemical Analysis*, Cambridge.
5. AHRENS, L. H., (1951) *Spectrochim. Acta* 4, 302.
6. AHRENS, L. H., (1954) *Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates*.
7. BALDI, F., (1952) *Comm. to the Third Int. Spectr. Coll.*, High Leigh 39, 42.
8. BOER, F., (1940) *Ztschr. Elektrochemie* 46, 591.
9. BOESCHOTEN, F., (1953) *Proefschrift Utrecht*.
10. BRODE, W. R. en TIMMA, D. L., (1949) *J. of the Opt. Soc. of Amer.* 39, 478.
11. BUTLER, J. R. en LE RICHE, H. H., (1951) *Spectrochim. Acta* 4, 435.
12. CSÉTI, S., (1957) *Acta Chimica Hungaricae* 10, 307.
13. DAVIDSON, A. M. M. en MITCHELL, R. L., (1940) *J. Soc. Chem. Ind.* 59, 232.
14. DEYS, W. B., (1957) *Landbouwk. Tijdschr.* 69, 540.
15. DIXON, W. J. en MASSEY, F. J., (1957) *Introduction to Statistical Analysis*.
16. EICHHOFF, H. J. en MAINKA, E., (1955) *Microchim. Acta* 2/3, 298.
17. GERRETSEN, F. C., (1948) *Anal. Chim. Acta* 2, 782.
18. GILLES, J. en EECKHOUT, J., (1953) *Spectrochim. Acta* 5, 409.
19. HARVEY, C. E., (1950) *Spectrochemical Procedures*.
20. JAYCOX, E. K. en PRESCOTT, B. E., (1956) *Anal. Chem.* 28, 1545.
21. KINGSBURY, G. W. J. en TEMPLE, R. B., (1952) *Spectrochim. Acta* 4, 473.
22. LOMAKIN, B. A., (1930) *Ztschr. Anorg. Chemie* 187, 75.
23. MANNKOPFF, R. en PETERS, C., (1931) *Ztschr. Physik.* 70, 444.
24. MATHEMATISCH CENTRUM, (1951) *Rapport S-59*, A'dam.
25. MITCHELL, R. L., (1948) *Techn. Comm. 44 Commonwealth Bur. of Soil Sci.*
26. MITCHELL, R. L., (1957) *Soil Sci.* 83, 1.
27. MULDER, E. G., (1938) *Proefschrift Wageningen*.
28. OERTEL, A. C., (1944) *J. Counc. Sci. Ind. Res. Austr.* 17, 225.
29. RAMEAU, J., (1957) *Landbouwk. Tijdschr.* 69, 554.
30. ROSENDAHL, F., (1955) *Proefschrift Bonn*.
31. SCHARRER, K. en JUDEL, G. K., (1957) *Spectrochim. Acta Coll. Spectr. Int. VI*, 377.

32. SCHUFFELEN, A.C., (1940) Proefschrift Utrecht.
33. SCHUFFELEN, A.C., (1957) Landbouwk. Tijdschr. 69, 546.
34. SCOTT, R.O., (1945) J. Soc. Chem. Ind. 64, 189.
35. SCOTT, R.O., (1946) J. Soc. Chem. Ind. 65, 291.
36. SMIT, J.A., (1950) Proefschrift Utrecht.
37. SMIT, J., (1952) Proefschrift Utrecht.
38. STETTER, A. en EXLER, E., (1955) Naturwissenschaften 42, 45.
39. THIERS, R.E. en VALLEE, B.L., (1957) Spectrochim. Acta Coll. Spectr. Int. VI, 179.