

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

POROVNANIE VYPAROVACIEHO PROCESU V NERIADENOM D.C. OBLÚKU V KLASICKEJ SPEKTROGRAFII A RIADENOM D.C. OBLÚKU V OPTICKEJ SPEKTROMETRII PRI ANALÝZE NIEKTORÝCH VYBRANÝCH ENVIRONMENTÁLNE RELEVANTNÝCH PRVKOV

SILVIA RUŽIČKOVÁ, JOLANA BAJUSZOVÁ, MIKULÁŠ MATHERNY a LADISLAV KOLLER

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
silvia.ruzickova@tuke.sk*

Došlo 13.7.05, prepracované 20.11.05, prijaté 5.1.06.

Kľúčové slová: spektrometria, spektrografia, DC oblúk, riadený DC oblúk, environmentálna analýza

Úvod

Budenie v oblúku jednosmerného prúdu (DC) predstavovalo počas celej histórie atómovej spektroskopie hlavnú techniku pre priamu analýzu práškových vzoriek, prednostne v špeciálnej oblasti geochemických analýz, neskôr aj pri analýze vzoriek environmentálneho charakteru. Táto spočiatku semikvantitatívna metóda sa po mnohých optimalizáciách a kvantifikáciách¹ stala rýchlou a najviac používanou mnohoprvkovou kvantitatívnou metódou. Neskoršia optimalizácia vyhodnocovania fotograficky registrovaných spektier¹ viedla k dosiahnutiu presnosti od 5 až 20 %, s relatívne nízkou hodnotou hranice dôkazu. Taktiež sa vyvíjali a zdokonaľovali niektoré modifikácie jednosmerného oblúka, ako napr. využitie stacionárneho magnetického poľa², nehomogénneho magnetického poľa³ a metóda dvojitej plazmy⁴. Takisto techniky kontinuálneho vnášania vzorky sa úspešne rozvíjali a používali pri analýze práškových vzoriek.

Neriadený jednosmerný oblúk v tzv. klasickej DC spektrografii a časovo náročné vyhodnocovanie spektra sú nahradené moderným a počítačom riadeným oblúkom, ktorý je prostredníctvom optického kábla napojený na mnohokanálový spektrometer.

Cieľom tejto práce bolo porovnať vyparovacie schopnosti dvoch optických metód: klasickú DC spektrografiu

a „novú“ spektrometrickú tandemovú techniku s riadeným oblúkom jednosmerného prúdu, kde je vyparovanie separované od budenia. Vyparovanie prebieha v cele pre produkciu aerosolu, odkiaľ sú pary analytu unášané plynom a následne vnášané do plazmy Marinkovičovho plazmového zdroja, kde nastáva ich budenie. Intenzita prúdu pre vyparovanie je programovateľná a riadená počítačom. Na druhej strane, pri klasickej spektrografii prebieha vyparovanie a budenie súčasne.

Prezentované metódy boli použité pre analýzu niektorých vybraných, environmentálne dôležitých prvkov (Al, Cr, Ni, V). Špeciálna pozornosť bola venovaná štatistickému vyhodnoteniu základných hodnotiacich parametrov ako sú: aritmetický priemer ($\bar{I}(x)$), štandardná odchýlka ($s(\bar{I})_x$), relatívna štandardná odchýlka ($s(\bar{I})_{x,r}$), medián ($\tilde{I}(x)$), modus ($\hat{I}(x)$), polوسuma ($\tilde{I}(x)_p$), rozpätie (ΔI), špicatosť ($E(x)$) a šikmosť ($A(x)$), ktoré charakterizujú presnosť, normalitu a homogenitu distribúcie jednorozmerných vstupných údajov.

Experimentálna časť

Spektrografická metóda

Experimenty boli uskutočnené na mriežkovom spektrografe PGS-2. Budenie vzorky a registrácia spektier prebiehala za podmienok uvedených v tabuľke I. Hlavné parametre vybraných prvkov a použité spektrálne čiary udáva tabuľka II. Pre experimenty bola použitá modelová zmes pripravená zo spektrálne čistých oxidov Al, Cr, Ni a V (J. Mathey, London), o koncentracii 0,1 % a 1 % každého prvku v zmesi oxidov a spektrálne čistého grafitového prášku (Elektrokarbon, Topolčany). Spektrá sa exponovali za použitia difrakčnej mriežky pre 2. poriadok difrakcie. Na odstránenie prípadných prekryvaní s inými poriadkami spektra sa použil aj poriadkový filter s prednostnou priepustnosťou v sledovanej oblasti spektra. Budenie spektier sa uskutočnilo pomocou neriadeného zdroja jednosmerného prúdu (DC) s anodicky zapojenou nosnou elektródou. Počas 90 s expozície a intenzite prúdu 10 A nastalo totálne vyparenie navážky. Pri sledovaní vyparovacieho procesu sa na totožné miesto spektrálnej dosky exponovali tri elektródy.

Po vyvolaní exponovaných spektrálnych dosiek sa merali sčernania týchto spektrálnych čiar denzitometrom 4 D, ktorý je vybavený široko-lineárnym detektorom – fotoodporom. Pre transformovanie hodnôt sčernaní na hodnoty I a I_0 , ako aj pre vypočítanie konštant γ a k fotografickej emulzie sa používali výpočtové programy⁵ pre I -transformáciu podľa Töröka a Zimmera⁶.

Tabuľka I
Experimentálne podmienky (Spektrografia)

<i>Všeobecné a optické podmienky</i>	
Spektrograf	mriežkový, PGS-2, C. Zeiss, Jena
Mriežka	651 vrypov/mm
Spektrálna oblasť	280–330 nm, poriadkový filter č. 101
Druh zobrazenia	trojšošovkové s medzizobrazením otvor medzizobrazovacej clony 3,2 a 5 mm
Šírka štrbiny	20 μm
Výška štrbiny	1 mm
Elektrodový materiál	uhlík (Elektrokarbon Topoľčany, SR)
Fotografická platňa	Banse und Grohmann Fotoplaten, WU-2
Vývojka	R-09
<i>Budiace podmienky</i>	
Budiaci zdroj	neriadený oblúk jednosmerného prúdu
Intenzita prúdu	10 A
Primárne napätie	220 V
Nosná elektróda	SW 380, $\varnothing$ vývrtu 3 mm
Protielektroda	SW 202
Vzdialenosť elektród	4 mm
Navážka vzorky	10 mg
Koncentrácia vzorky	0,1 a 1 % zmes oxidov
Expozičná doba	90 s
Polarita nosnej elektródy	kladná
<i>Vyhodnocovacie podmienky</i>	
Fotometer	4D G-II MFKI
Šírka štrbiny	20 μm
Výška štrbiny	16 mm
Rozsah meraných hodnôt	0–4 S

Tabuľka II
Charakteristika zvolených spektrálnych čiar a ich parametre pre vybrané prvky pre spektrografiu a spektrometriu

Prvok	Oxid	Spektrografia			Spektrometria		
		λ [nm]	E_e [eV]	E_e [kJ]	λ [nm]	E_e [eV]	E_e [kJ]
Al	Al_2O_3	308,216	4,02	388,03	396,152	3,14	303,09
Cr	Cr_2O_3	302,156	5,13	495,17	425,433	2,91	280,89
Ni	NiO	300,249	4,16	401,54	349,296	3,65	352,32
V	V_2O_5	318,540	3,96	382,24	318,540	3,96	382,24

λ - Vlnová dĺžka, E_e – budiaca energia

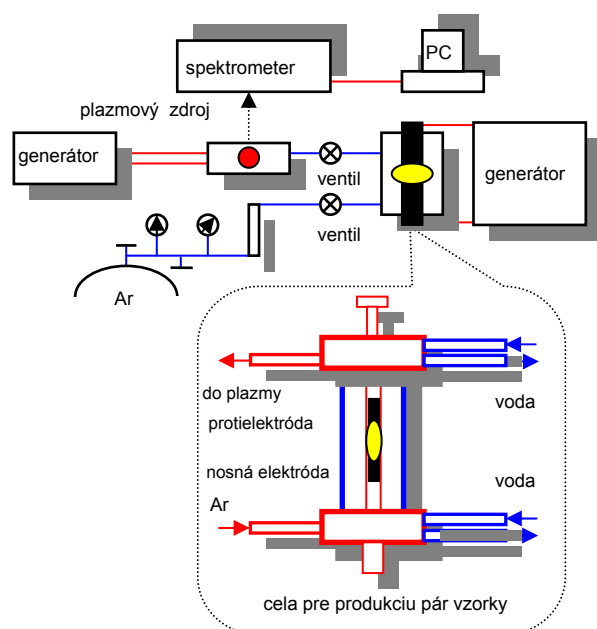
Spektrometrická metóda

Spektrometrická analýza sa vykonala na simultánnom mnohokanálovom spektrometri LECO-750 za experimentálnych podmienok uvedených v tabuľke III. Parametre

študovaných prvkov a použité spektrálne čiary udáva tabuľka II. Merania sa uskutočnili použitím 1% modelovej zmesi oxidov spektrálnej čistoty (J. Mathey, London) spomínaných prvkov a spektrálne čistého grafitového prášku (Elektrokarbon Topoľčany). Vysokočistý argón slúži ako

Tabuľka III
Experimentálne podmienky (Spektrometria)

<i>Všeobecné podmienky</i>	
Spektrometer	LECO – 750
Mriežka	2400 vrypov/mm
Spektrálna oblasť	220–766 nm
<i>Vyparovacie podmienky</i>	
Vyparovací zdroj	programovateľný oblúk jednosmerného prúdu, generátor DCA 301
Intenzita prúdu	10 A
Prietok Ar v cele pre produkciu aerosolu	1,6 dm ³ min ⁻¹
Nosná elektróda	SW 380, Elektrokarbon Topoľčany, SR
Protielektróda	SU 206, Elektrokarbon Topoľčany, SR
Vzdialenosť elektród	1 mm
Navážka vzorky	10 mg
Koncentrácia vzorky	1 % zmes oxidov
Expozičná doba	90 s
<i>Budiace podmienky</i>	
Budiaci zdroj	Marinkovičova plazma
Intenzita prúdu	11 A
Prietok Ar v Marinkovičovej plazme	2,8 dm ³ min ⁻¹
Vzialenosť od stredu plazmy	4 mm
<i>Vyhodnocovacie podmienky</i>	
Program	SPECTRUMAT

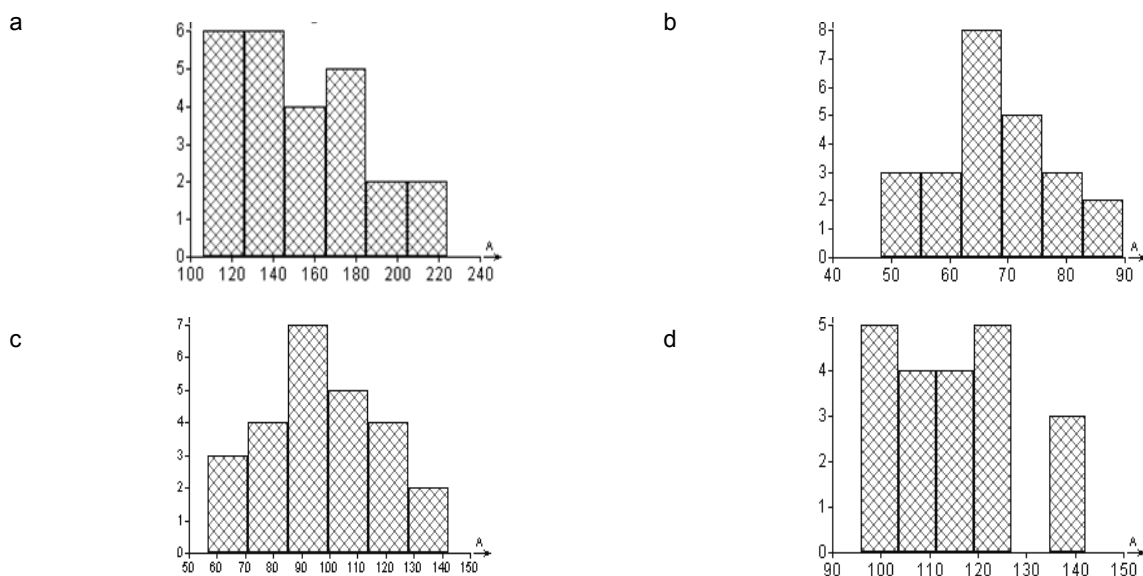


Obr. 1. Schéma experimentálnej aparatury pri spektrálnej analýze

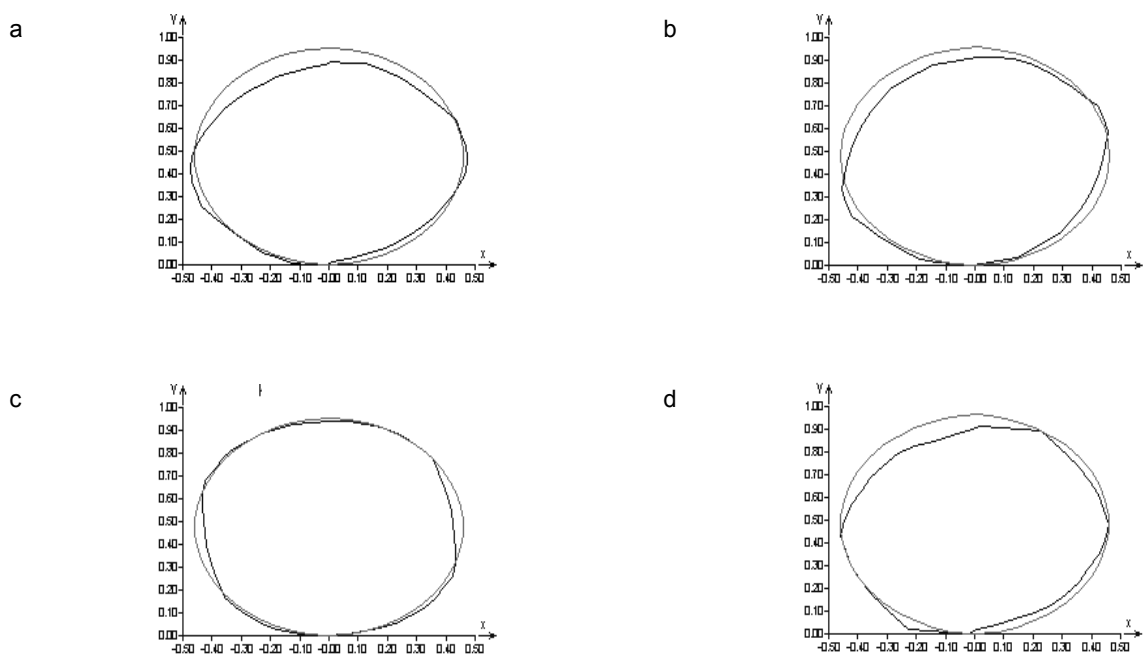
nosný plyn a zároveň aj stabilizuje plazmu. Vyparovanie práškovej vzorky v oblúku jednosmerného prúdu prebieha vo zvlášťnej cele pre produkciu aerosolu. Cela je napojená na programovateľný generátor DCA-301 (cit.⁷), ktorý riadi celý proces vyparovania. Pre sledovanie vyparovania bola kvôli porovnaniu so spektrografiou použitá intenzita prúdu 10 A, hoci zariadenie umožňuje naprogramovať intenzitu prúdu až do 30 A. Pary odparenej vzorky sú tangenciálne unášané prúdom nosného argónu do Marinkovičovho plazmového zdroja⁸, kde dochádza k budeniu atómov sledovaných prvkov. Emitované žiarenie z plazmy, ktoré je registrované vo vzdialenosti $r = 4$ mm od jej stredu, je prostredníctvom optického kábla prenášané na vstupnú štrbinu spektrometra⁹. Získané integrálne intenzity spektrálnych čiar študovaných prvkov boli vyhodnotené pomocou programu SPECTRUMAT. Schéma experimentálnej aparatury je znázornená na obr. 1 (cit.⁹).

Výsledky a diskusia

Hľadanie optimálnych experimentálnych podmienok pre sledovanie vyparovacích pomerov emisného budenia spektrier si v prvom rade vyžaduje prieskumovú štatistickú analýzu jednorozmerných vstupných údajov. Z tohto dô-



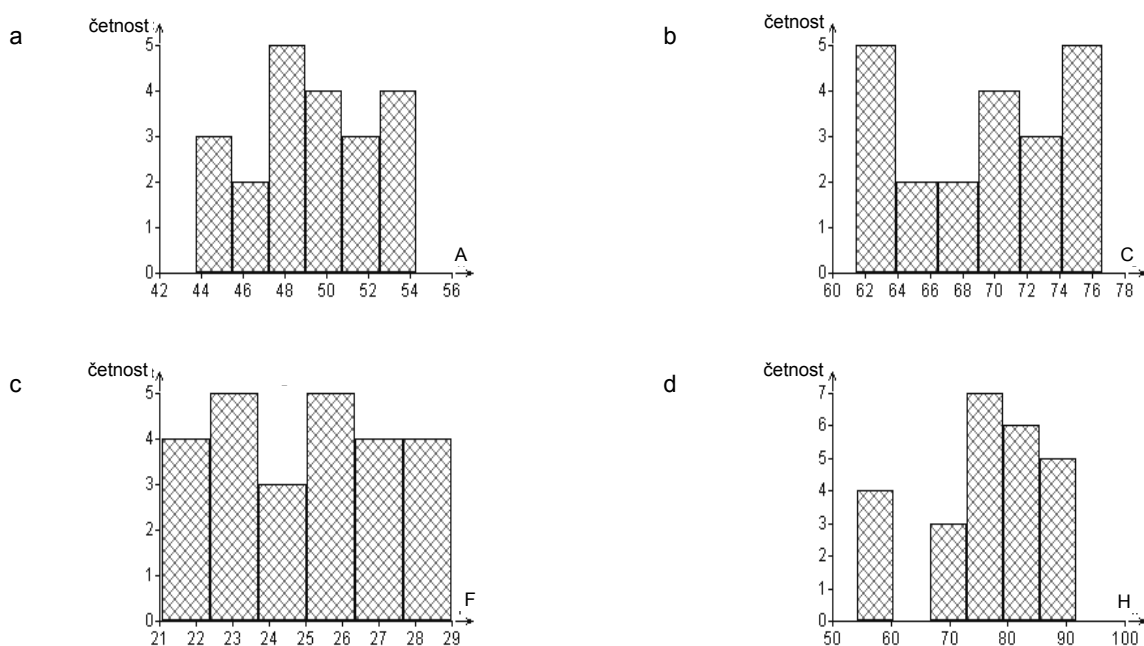
Obr. 2. Histogramy početnosti rozdelenia intenzít pri spektrografii pre zvolené prvky; a – Al, b – Cr, c – Ni, d – V



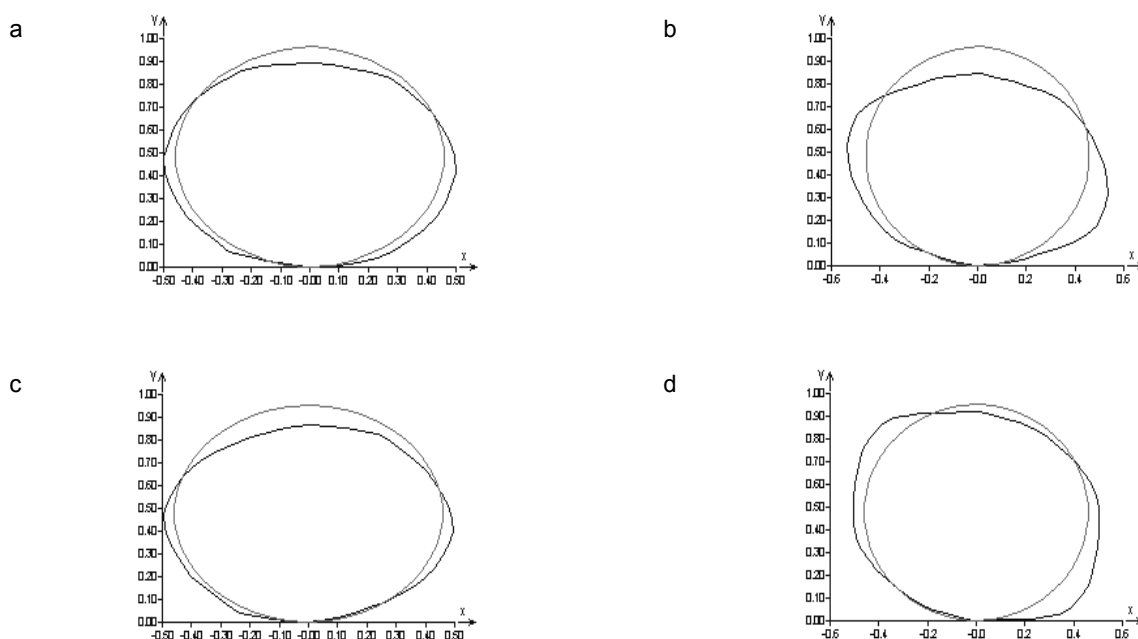
Obr. 3. Kruhové diagramy pri spektrografii pre zvolené prvky; a – Al, b – Cr, c – Ni, d – V

vodu, za účelom zistenia výkonnosti obidvoch spektrálnych analytických metód, bolo uskutočnené 25 násobné opakovanie merania intenzít spektrálnych čiar zvolených prvkov (Al, Cr, Ni a V). Tieto súbory intenzít sa podrobili programom QC. Expert 2.5 (cit.¹⁰) kompletnej štatistickej

analýze. Výsledky tejto analýzy sú uvedené v tabuľke IV. Normovanou metódou programu QC Expert 2.5 sa spočítali histogramy vstupných údajov. V prípade spektrografie histogramy pre Al a V poukazujú na čiastočné zošikmenie smerom k vyšším hodnotám (obr. 2a, 2d), čo potvrdzujú



Obr. 4. Histogramy početnosti rozdelenia intenzít pre zvolené prvky pri spektrometrii; a – Al, b – Cr, c – Ni, d – V

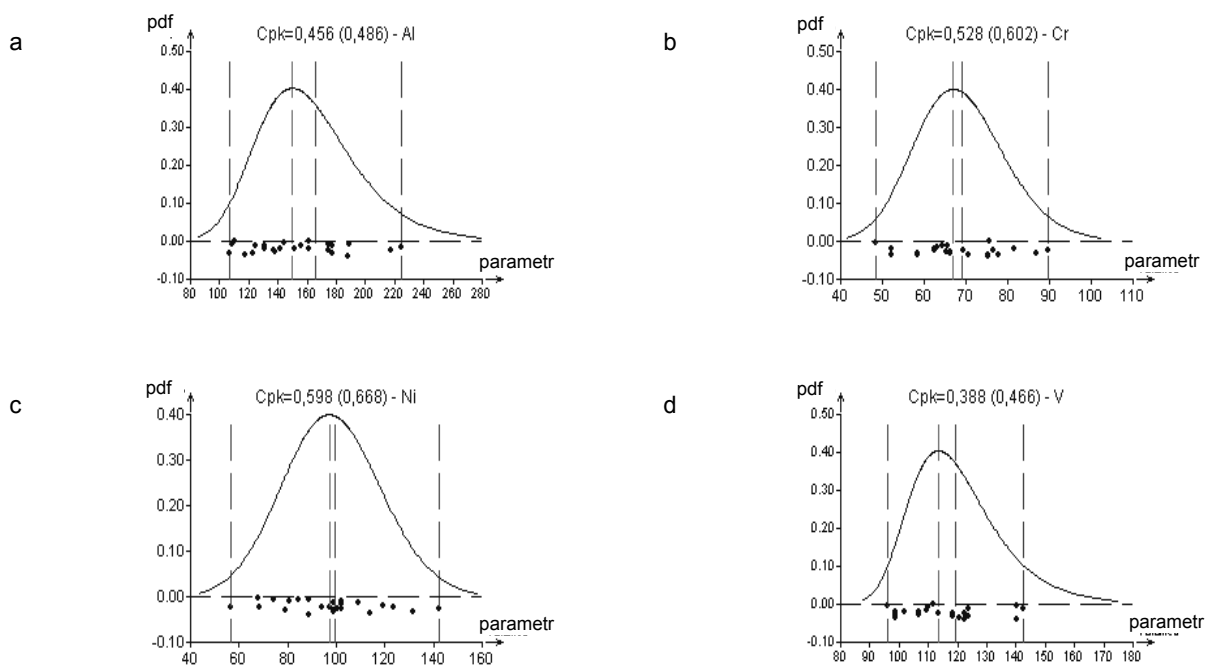


Obr. 5. Kruhové diagramy pri spektrometrii pre zvolené prvky; a – Al, b – Cr, c – Ni, d – V

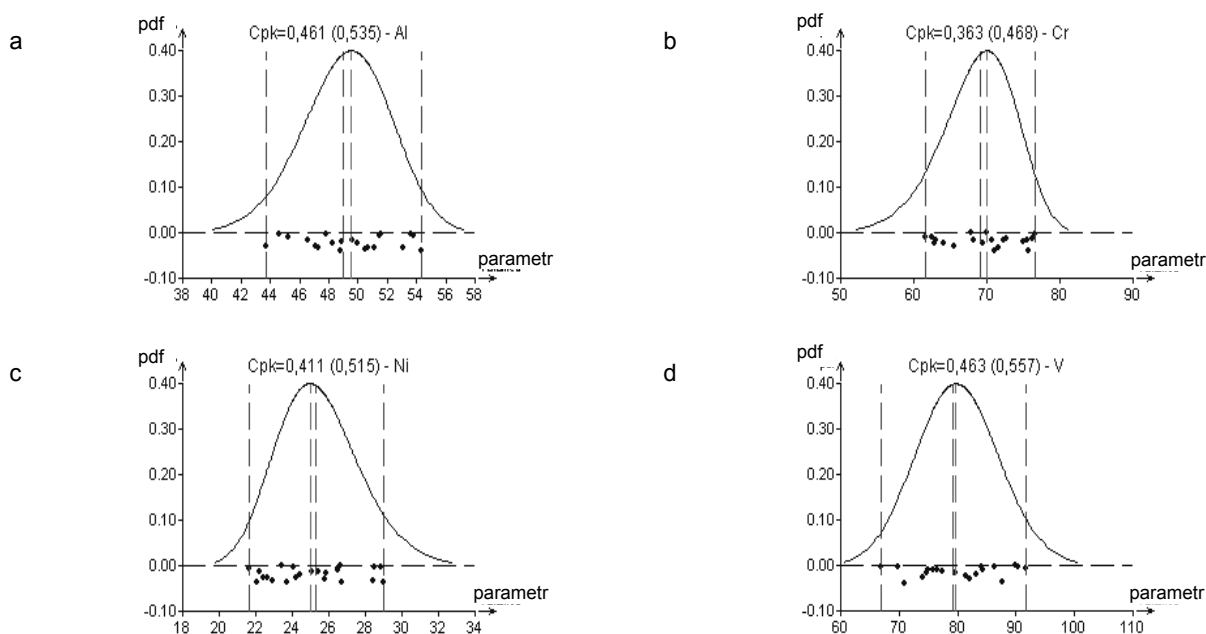
i kruhové diagramy (obr. 3a, 3d). Histogramy u prvkov Cr a Ni (obr. 2b, 2c) vykazovali značnú symetriu, čo potvrdili aj príslušné kruhové diagramy (obr. 3b, 3c), ktoré zohľadňujú aj dosiahnutú šikmosť a špicatosť.

V prípade spektrometrie, histogramy (obr. 4a – 4d)

a kruhové diagramy (obr. 5a – 5d) pre prvky Al, Cr, Ni a čiastočne i V vykazovali iba rovnomerné rozloženie. Prvky Al a Ni (obr. 5a, 5c) vykazovali veľmi dobrú zhodu s teoretickými krivkami kruhových diagramov, čo potvrdzuje symetrické rozloženie vstupných dát okolo aritme-



Obr. 6. Transformovaná hustota pravdepodobnosti rozdelenia intenzít pri spektrografii pre zvolené prvky; a – Al, b – Cr, c – Ni, d – V



Obr. 7. Transformovaná hustota pravdepodobnosti rozdelenia intenzít pri spektrometrii pre zvolené prvky; a – Al, b – Cr, c – Ni, d – V

tického priemeru. Táto zhoda v prípade prvkov Cr a V nie je ale už tak pregnantná (obr. 5b, 5d).

Presnosť stanovenia intenzít analytických spektrálnych čiar je daná dosiahnutými hodnotami RSD. Tieto hodnoty pre aritmetický priemer boli vždy vyššie ako

15 %, čo je prijateľná hodnota pre spektrografické merania. Naproti tomu, hodnoty RSD pre spektrometrické merania sú vždy nižšie ako 10 %, ale vyššie ako 6 %. Vysoké hodnoty RSD pre spektrografické merania sú podmienené nielen individuálnymi prvkovými fluktuáciami intenzít, ale

Tabuľka IV

Výsledky prieskumovej štatistickej analýzy pre spektrometrickú a spektrografickú metódu

Parameter	Parameter	Spektrografia				Spektrometria			
		Al	Cr	Ni	V	Al	Cr	Ni	V
Vlnová dĺžka	l / nm	308,21	302,16	300,25	318,54	396,15	425,43	349,30	318,54
Arit. priemer	$\bar{I}(x)$	153,68	67,60	97,51	115,49	49,43	69,23	24,96	79,83
Štand. odch.	$s(\bar{I})_x$	32,41	10,68	20,37	13,95	3,03	5,19	2,35	7,12
RSD, %	$s(\bar{I})_{x,r}$	21,09	15,80	20,89	12,08	6,13	7,49	9,41	8,92
Medián	$\tilde{I}(x)$	151,15	65,88	98,91	113,26	49,62	70,01	25,08	79,58
Štand. odch.	$s(\tilde{I})_x$	11,044	3,31	3,48	4,03	1,06	2,18	0,78	2,45
RSD / %	$s(\tilde{I})_{x,r}$	7,31	5,02	3,52	3,56	2,14	3,11	3,11	3,08
Modus	$\hat{I}(x)$	146,48	62,70	101,49	109,21	49,96	71,43	25,29	79,13
Polosuma	$\tilde{I}(x)_p$	165,52	69,00	99,45	119,15	49,01	69,03	25,03	79,30
Rozpätie	DI	118,25	41,35	85,49	46,36	10,58	15,22	7,93	24,84
Šikmosť (asymetria)	$A(x)$	0,43	0,25	0,11	0,50	-0,13	-0,14	0,16	0,04
Test šikm.	$t_{A(x)} \neq 0$	N	N	N	N	N	N	N	N
Špicatost' (excess)	$E(x)$	2,47	2,50	2,77	2,41	2,17	1,69	2,00	2,00
Test špicatosti	$t_{E(x)} \neq 3$	N	N	N	N	N	N	N	N
Test norm.	t_{norm}	P	P	P	P	P	P	P	P
Test homog.	t_{horm}	P	P	P	P	P	P	P	P
Box-Cox. T	r	-0,1	0,4	0,9	-0,5	1,0	1,0	0,4	0,8
Oprávnenosť		Nie	Nie	Nie	Nie	Nie	Nie	Nie	Nie

N – nevýznamná; P – prijatá

i nepresnosťami fotografickej registrácie, ako aj samotným komplikovaným vyhodnocovacím postupom. Pomerne výhodnejšie RSD hodnoty spektrometrických meraní sú dané tým, že sa jedná o tzv. fotoelektrické registrovanie rozloženého žiarenia. Napriek tomu sú hodnoty RSD vyššie ako je to pri tomto spôsobe detekcie žiarenia zaužívané. Túto skutočnosť možno pripísať komplikovanému prívodu pár analytu do budenej plazmy. Hodnoty RSD pre medián sú pre obidve metódy systematicky nižšie ako pre aritmetický priemer, čo je však pochopiteľné, pretože medián neberie ohľad na extrémne vybočujúce hodnoty.

Ďalšie štatistické hodnotenie sa zameralo na hodnotenie zhody aritmetického priemeru $\bar{I}(x)$, mediánu $\tilde{I}(x)$, modusu $\hat{I}(x)$ a polosumy $\tilde{I}(x)_p$. Pri tom sa nebrala do úvahy štandardná odchýlka aritmetického priemeru a mediánu. Pre spektrografiu a pre prvky Al, Cr a V je typické, že vyššie uvedené hodnotiace parametre vykazujú nasledovnú postupnosť: aritmetický priemer > medián > modus. Táto postupnosť, čiže výberová charakteristika, poukazuje na čiastočné zošikmenie rozdelenia smerom k nižším hodnotám, čo znamená už čiastočné porušenie symetrie. Týmto zošikmením sa súbor približuje k lognormálnemu rozloženiu. Jedine u Ni možno pozorovať čiastočnú zmenu postupnosti: modus > medián > aritmetický priemer. Táto

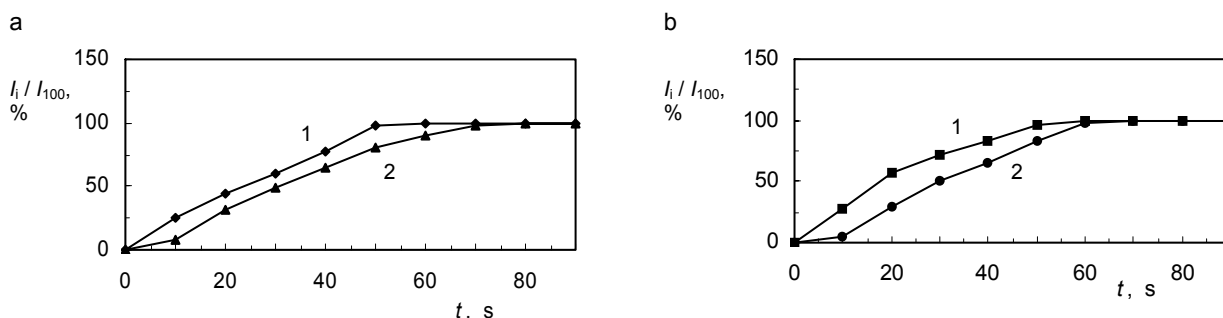
postupnosť poukazuje na čiastočné zošikmenie smerom k vyšším hodnotám výberových charakteristík, čo je typické pre asymetrické rozloženie. Pre spektrometriu a prvky Al, Cr a Ni je typická nasledovná postupnosť výberových charakteristík: aritmetický priemer < medián < modus. Táto postupnosť je už dominantná. Čiastočnú výnimku tvorí prvok V s postupnosťou: modus < medián < aritmetický priemer, čo naznačuje zmenu charakteru rozloženia.

Test šikmosti vo všetkých prípadoch potvrdil štatistickú zhodu šikmosti s nulou ($A(x) = 0$) a zhody špicatosti s trojkou ($E(x) = 3$), čo je približne optimálna hodnota¹¹ pre normálne rozloženie vstupných dát a počet meraní $N \geq 20$. Nakoniec test normality a homogenity potvrdil prijatie týchto dvoch kritérií. Box.-Coxova transformácia vyvrátila opodstatnenosť použitia tejto transformácie pre štúdium normálneho rozloženia. Napriek tomu sa pri spektrografii iba pre prvky Cr a Ni dosiahlo ideálne symetrické rozloženie (obr. 6b, 6c). V prípade prvkov Al a V (obr. 6a, 6d) sa už dosiahli asymetrické rozloženia veľmi podobné lognormálnym rozloženiam. V prípade spektrometrie sa dosiahli skoro ideálne symetrické rozloženia (obr. 7a – 7d) typické pre normálne rozloženie. Gausovský charakter rozloženia potvrdzuje nakoniec i pomerne dobrá zhoda hodnôt aritmetického priemeru a polosumy.

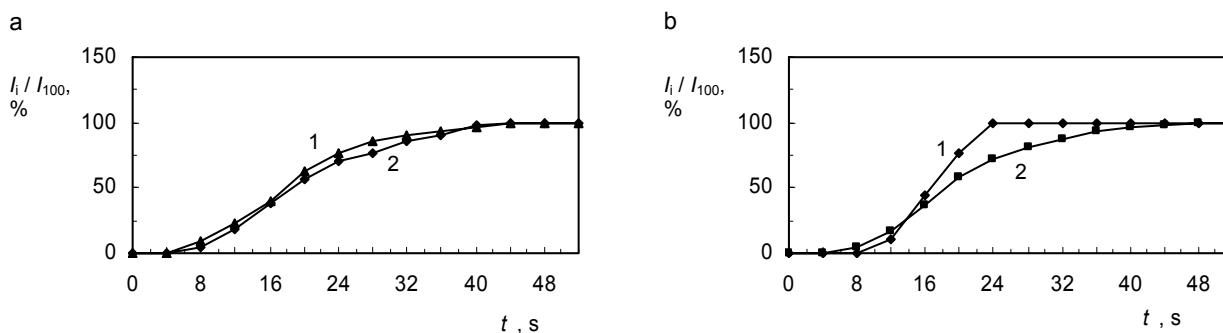
Tabuľka V

Polčasy vyparovania ($t_{50\%}$) a totálne časy vyparovania ($t_{100\%}$) pre sledované prvky; intenzita prúdu 10 A

Prvok	$t_{50\%}$ [s]		$t_{100\%}$ [s]	
	spektrografická	spektrometrická ^a	spektrografická	spektrometrická ^a
Al	23,6	18,5	60,0	44,0
Cr	17,6	18,0	60,0	52,0
Ni	29,7	16,0	70,0	24,0
V	30,5	17,5	80,0	44,0

^a $r = 4$ mm

Obr. 8. Normované vyparovacie krivky pre zvolené prvky pri spektrografii; (a) 1 – Al, 2 – V, (b) 1 – Cr, 2 – Ni



Obr. 9. Normované vyparovacie krivky pre zvolené prvky pri spektrometrii; (a) 1 – V, 2 – Al, (b) 1 – Ni, 2 – Cr

Prieskumnou analýzou overené spektrálne čiary sa potom využili aj na sledovanie vyparovacieho procesu. Spektrá sledujúce vyparovací proces sa zhotovili metódou v čase pohyblivou spektrálnou doskou. Samotný vyparovací proces, ako pre spektrografickú metódu, tak i pre spektrometrickú metódu sa výsledne sledoval konštrukciou normovaných vyparovacích diagramov¹², pričom sa stanovili polčasy vyparovania $t_{50\%}$ ako i časy totálneho vyparovania $t_{100\%}$ (cit.¹³) obidvoch spomínaných metód (tabuľka V). Pri budení spektier sa pre porovnanie pracovalo s dvoma druhmi budenia. Pri spektrografickej metóde sa ešte

použil neriadený oblúk jednosmerného prúdu, ale pri spektrometrickej metóde sa pracovalo už s počítačom riadeným oblúkovým výbojom, ktorý je časovo stabilnejší. Vypočítané normované krivky vyparovania znázorňuje obr. 8 a 9. Hodnoty polčasov vyparovania pri spektrografii sa pohybujú v rozsahu od 17,6 do 30,5 s, ale pri spektrometrii je to podstatne kratší interval, od 16 do 18,5 s. Časy totálneho odparenia sú pre spektrografiu opäť vyššie, a to od 60 do 80 s, zatiaľčo pre spektrometriu sú v intervale len od 24 do 52 s.

Záver

Prezentovaná práca má komparatívny charakter a bola zameraná na štúdium vyparovacieho procesu v neriadenom a počítačom riadenom oblúku jednosmerného prúdu pri analýze práškových vzoriek. Zo získaných výsledkov možno vyvodiť nasledujúce závery:

- Lognormálne rozloženie dát v prípade spektrografie a takmer ideálne normálne rozloženie dát v spektrometrii vyplýva z rozdielneho spôsobu budenia, registrácie i vyhodnocovania získaných spektier. To potvrdili aj vypočítané hodnoty RSD, ktoré sú v prípade spektrografie vyššie ako 15 %. Naproti tomu, hodnoty RSD pri spektrometrii sú síce nižšie, v intervale od 6 do 10 %, ale sú vyššie ako je pri tomto spôsobe detekcie zaužívané, čo je pravdepodobne spôsobené komplikovaným príivodom pár analytu do plazmy pri tejto tandemovej technike.
- Charakteristiky vyparovania sú značne prvkovo špecifické. Počas vyparenia pre spektrografickú metódu sa pohyboval v rozmedzí od 17,6 do 30,5 s, ale u spektrometrickej metódy iba od 16 do 18,5 s, čo sú podstatne kratšie časy. Časy totálneho vyparenia pre spektrografiu boli v intervale od 60 do 80 s, kým pri spektrometrii iba od 24 do 52 s, čo potvrdzuje stabilnejší charakter počítačom riadeného oblúkového zdroja jednosmerného prúdu, ale i vyššiu efektivitu tohto spôsobu budenia, a to v prípade všetkých skúmaných prvkov.

Záverom možno konštatovať, že vyparovanie sledovaných prvkov (Al, Cr, Ni a V) v riadenom DC oblúku má rozdielne správanie ako v neriadenom oblúku. Naše údaje potvrdzujú nevyhnutnosť používania počítačom riadeného DC oblúka za účelom dosiahnutia vyššej efektivity vyparovania.

LITERATÚRA

1. Zimmer K., Flórián K., Heltai Gy.: Prog. Anal. Atom. Spectrosc. 5, 341 (1982).
2. Lummerzheim D., Nickel H.: Z. Anal. Chem. 245, 267 (1969).
3. Todorović M., Vukanović V., Geogijević V.: Spectrochim. Acta, Part B 24, 571 (1969).
4. Vukanović V., Simić V., Vukanović V., Nickel H., Mazurkiewicz M.: Spectrochim. Acta, Part B 32, 305 (1977).
5. Flórián K.: Nepublikované údaje – súkromné oznámenie.
6. Török T., Zimmer K.: *Quantitative Evaluation of Spectrograms*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
7. Hassler J., Perzl P. R.: GIT Labor-Fachzeitschrift 40, 989 (1996).
8. Marinković M., Antonijević V. G.: Spectrochim. Acta, Part B 56, 129 (1980).
9. Ružičková S., Jankovská E., Koller L., Matherny M.: Transaction of the Universities 1, 13 (2003).
10. Kupka K.: *QC.ExpertTM*, Trilobyte, Pardubice 2002.
11. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Ars Magna, Praha 1998.
12. Plško E.: Pure & Appl. Chem. 48, 69 (1976).
13. Kántor T., Pungor E.: Spectrochim. Acta, Part B 29, 139 (1974).

Táto práca vznikla za finančnej podpory Slovenskej grantovej agentúry VEGA 1/0214/03 a projektu APVT 20-009404.

S. Ružičková, J. Bajuszová, M. Matherny, and L. Koller (Department of Chemistry, Faculty of Metallurgy, Technical University, Košice, Slovak Republic): **A Comparison of Evaporation in Uncontrolled DC Arc in Classical Spectrography and in Computer-Controlled DC Arc in Optical Spectrometry in Analysis of Environmentally Relevant Elements**

Evaporation of Al, Cr, Ni and V in the classical uncontrolled DC arc spectrography and in the computer-controlled DC arc optical emission spectrometry was compared in the determination of the environmentally important elements. The experiments were carried out with a grating spectrograph PGS-2 and simultaneous multichannel LECO 750 spectrometer which was connected to the evaporation cell and adjusted to the Marinković plasma source. Standardized evaporation curves were obtained and the half-time and total evaporation time values were calculated. The basic statistical evaluation was also made.