

Vergleich einiger spektrochemischer Verfahren bei der Anregung von Pulvermaterialien durch Streudiagramme. I*.

Anregung von MgO-Matrixen in der Bohrung der Graphit-Trägerelektrode

^aM. MATHERNY und ^bJ. POLÁČEK

21 278

^aInstitut für analytische Chemie der Hüttenmännischen Fakultät
der Technischen Hochschule, Košice

^bInstitut für Erzforschung, Prag

Eingegangen am 28. Mai 1970

Die emissionsspektrochemischen Eigenschaften der MgO-Matrixen wurden einer sukzessiven Prüfung unterworfen. In diesem Artikel wurden die Einflüsse des Vorbrennens der Probe, der Verdünnung mit Graphitpulver und auch der Einfluß dreier Anregungsquellen auf die Änderung der Parameter der Streudiagramme sowie der Richtungstangenten der analytischen Geraden verfolgt.

The emission spectrochemical properties of magnesium oxide matrix with the contents of MgO 85% has been gradually investigated. In the present paper, the influence of the sample prearing, the dilution with graphit powder as well as the influence of three various excitation sources on the scatter diagrams parameters and the statistical tests of these parameters have been studied.

Für die Verfolgung des Anregungsprozesses und den Vergleich mehrerer spektrochemischer Verfahren bei der Analyse von nichtleitenden Pulvermaterialien hat sich die Streudiagramm-Methode [1—4], ergänzt mit der Prüfung der Spektrallinienhomologie [5, 6], bewährt. Die komplette Ausnützung einer solchen statistischen Auswertung bietet wertvolle Informationen insbesondere, wenn unterschiedliche Prozeduren verglichen werden, und wenn neben der Präzision auch die Korrelation und die Linienhomologie geprüft werden muß. Ein solcher kritischer Vergleich ist jedoch nur dann berechtigt, wenn man dabei mit identischem Material arbeitet, identische Elemente, sowie — wenn möglich — auch identische Linienpaare verfolgt. Weiter ist es notwendig die Anregungsbedingungen wenigstens teilweise von vornherein zu optimieren. Diese Optimierung wird dann entweder für die Erreichung möglichst günstigster Nachweisgrenzen, oder aber für die Erreichung der günstigsten Präzisionen der analytischen Bestimmung eingestellt. Man muß dessen bewußt sein, daß eine gleichzeitige Optimierung beider Wertungsgrößen ein Kompromiß darstellt.

* Umgearbeitetes und erweitertes Manuskript des Vortrages an der Sommer-Universität der Emissionsspektrochemie, August 1967, Košice.

Experimenteller Teil

Die Optimierung einzelner Methoden bestand darin, daß für einige ausgewählte Al-, Ca-, Fe- und Si-Spektrallinien solche Anregungsbedingungen ausgesucht wurden, die unter Anwendung der gegebenen Methoden im ganzen aktuellen Konzentrationsbereich, das heißt für Al von 0,50–5%, für Fe und Si von 1–10% und für Ca von 1–15% die emissionsspektrochemische Bestimmung erlaubten, und im Durchschnitt bei den einzelnen verglichenen Verfahren günstigere relative Standardabweichungen der Konzentrationsbestimmung als $\pm 20\%$ liefern.

Zu den experimentellen Untersuchungen wurden ausschließlich Naturproben von Sintermagnesiten verwendet, deren Zusammensetzung die Tabelle 1 zusammenfaßt. Die statistischen Parameter wurden hauptsächlich an der Probe Mg-0 und teilweise

Tabelle 1

Zusammensetzung der untersuchten Matrixen

Komponente	Mg-0	Mg-1	Mg-2	Mg-3	Mg-4	Mg-5
MgO	84,32	76,90	73,60	72,40	66,96	60,26
CaO	5,07	2,74	6,97	18,47	9,88	9,15
SiO ₂	1,70	10,97	8,89	0,37	3,32	17,86
Fe ₂ O ₃	8,67	5,09	8,35	8,48	18,28	8,48
Al ₂ O ₃	0,27	3,91	1,86	0,14	0,63	3,36

Tabelle 2

Experimentelle Bedingungen

<i>A. Allgemeine und optische Angaben</i>			
Spektrograph	Gitterspektrograph PGS-2, einfacher Durchgang, $m = 2$, $D = 3,65 \text{ \AA mm}^{-1}$		
Spektralbereich	von 245 nm bis 325 nm		
Abbildungsart	dreilinsige mit Zwischenabbildung		
Abbildungsblende	3,20 mm		
Spaltbreite	0,04 mm		
Elektrodenmaterial	Graphit, VEB Elektrokarbon, Topoľčany		
Trägerelektrode	SU-304		
Gegenelektrode	SU-201		
Verdünnungsmittel	Graphitpulver SU-602		
Elektrodenabstand	4,00 mm		
Emulsion	ORWO, Blau-Hart, WU-2		
Entwickler	ORWO, Final-Feinkorn, F-43; 10 Minuten bei 20°C		
<i>B. Anregungsbedingungen</i>			
Anregungsart	Wechselstromabreißbogen		
Anregungsquelle	DG-1	ABR-3	BIG-100
Primärspannung [V]	220	220	220
Stromintensität [A]	10–12	10	5–6
Zündungszahl [s^{-1}]	ca. 100	4×10	100
Zündungspunkt	?	?	$\lambda/4$
Brennzeit [s]	?	ca. 0,005	0,005

Tabelle 3

Angewandte Spektrallinien und deren Parameter

Element	Wellenlänge λ [nm]	Intensität im Cu-Bogen	Ionisations- spannung [eV]	Anregungs- spannung [eV]
<i>Analytische Linien</i>				
Al I	308,22	320	5,99	4,02
Ca II	317,93	100	6,11	7,05
Ca I	315,07	50	6,11	5,83
Fe I	272,09	120	7,86	4,61
Fe I	275,50	15	7,86	6,93
Si I	250,69	170	8,15	4,95
Si I	288,16	260	8,15	5,08
<i>Bezugslinie</i>				
Co I	304,40	160	7,88	4,07

Mg-2 gemessen. Die übrigen Proben wurden nur zur Festlegung der analytischen Geraden angewendet. Für diese Rechenprozeduren wurden die Programme SD-LM-70 [4] und AF-LM-69 [7] benutzt.

Die optimierten experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 2, die Parameter der angewendeten Spektrallinien laut Literaturangaben [8, 9] in Tabelle 3 zusammengestellt. Das Co-Bezugselement wurde in Form von Co_3O_4 (J. Matey—London, „Specpure“) zum spektralreinen Graphitpulver beigemischt, welches gleichzeitig auch als Verdünnungsmittel angewendet wurde. Bei der Mg-2 Matrix wurden mit abgestuftem Co-Gehalt, unter Anwendung einer Mg-Spektrallinie als Bezugslinie, auch die Richtungstangenten der analytischen Geraden von Kobalt bei allen untersuchten Prozeduren ermittelt.

Zur Anregung wurden drei Abreibbogenquellen benutzt. Der Grund dafür liegt nicht nur darin, daß die Experimente in zwei getrennten Laboratorien verwirklicht wurden, sondern hauptsächlich darin, daß die einzelnen Quellen gewisse Anregungsunterschiede boten. Der Generator DG-1 bietet eigentlich nur eine ungesteuerte Wechselstrombogenentladung, die bei Intensitäten oberhalb von 10 A den Charakter eines wärmegezündeten Dauerbogens hat [10], wodurch sich diese Entladung der Entladung des Gleichstrombogens nähert. Die Quelle BIG-100 liefert eine typische Abreibbogenentladung mit voll steuerbarem Zündungsmechanismus [11]. Die Quelle ABR-3 bietet einen teilweise unterschiedlichen Typ der Abreibbogenentladung als die Quelle BIG-100, da bei dieser für eine bestimmte Anzahl der Zündungen auch die Brennzeiten und Brennpausen im voraus bestimmt wird [12].

Die Parameter der Streuellipsen und der analytischen Geraden und deren statistische Prüfungen befinden sich in den Tabellen 4 bis 9. Die Testprüfungen sind laut Literaturangaben [4, 6] für die im voraus gewählten statistischen Sicherheiten durchgeführt. Die Auswertung der Homologie wurde aber nur bei Atomlinien durchgeführt.

Diskussion

Die Diskussion über die erreichten Wertungsgrößen muß man in zwei Teile gliedern. Der erste beurteilt den Einfluß des Verdünnungsgrades der Probe mit Graphit und die Rolle der Einreihung des Vorbrennens, und der zweite Teil, der sich

Tabelle 4

Vergleich der statistischen Parameter für zwei Verdünnungsverhältnisse

Wertungs- parameter	Analytische Linienpaare							
	Al 308,22/Co 304,40		Ca 317,93/Co 304,93		Fe 272,09/Co 304,40		Si 250,69/Co 304,40	
	1	2	1	2	1	2	1	2
r	0,89	0,56	0,75	0,87	0,60	0,88	0,87	0,89
s_{Y_x}	0,078	0,055	0,065	0,059	0,053	0,049	0,052	0,081
s_{Y_r}	0,052	0,061	0,043	0,061	0,047	0,061	0,052	0,061
$s_{\Delta Y}$	0,040	0,054	0,043	0,030	0,047	0,029	0,026	0,038
$w_x \pm s_{w_x}$	0,59 \pm 0,05	0,63 \pm 0,15	0,59 \pm 0,09	0,91 \pm 0,08	0,57 \pm 0,14	1,10 \pm 0,09	0,86 \pm 0,08	0,67 \pm 0,05
$w_r \pm s_{w_r}$	0,35 \pm 0,12	0,50 \pm 0,12	0,95 \pm 0,15	0,84 \pm 0,07	0,61 \pm 0,15	0,70 \pm 0,06	0,89 \pm 0,09	1,19 \pm 0,09
w_C	0,99	0,99	—	—	1,13	1,13	1,22	1,22
w_{orth}	1,59	0,82	1,37	0,96	1,06	0,78	1,02	1,37
$w_T \pm s_{w_T}$	1,11 \pm 0,19	0,97 \pm 0,08	0,90 \pm 0,16	0,86 \pm 0,10	0,93 \pm 0,18	0,71 \pm 0,14	0,79 \pm 0,14	0,89 \pm 0,06
$B_x \pm s_{B_x}$	0,80 \pm 0,10	0,52 \pm 0,02	0,65 \pm 0,09	0,46 \pm 0,04	0,67 \pm 0,11	0,38 \pm 0,02	0,57 \pm 0,08	0,48 \pm 0,01
s_C/C [%]	\pm 11,50	\pm 23,90	\pm 15,20	\pm 15,00	\pm 16,15	\pm 17,55	\pm 10,45	\pm 18,20

Experimentelle Angaben: Anregungsquelle ABR-3, 15 Sek. Vorbrennen, 45 Sek. Exposition.

1. Verdünnung der Probe mit Graphit im Verhältnis 1 : 1; 2. Verdünnung der Probe mit Graphit im Verhältnis 1 : 9.

Tabelle 5

Vergleich der Testprüfungen der statistischen Parameter für zwei Verdünnungsverhältnisse

Testprüfung	Analytische Linienpaare							
	Al 308,22 Co 304,40		Ca 317,93 Co 304,40		Fe 272,09 Co 304,40		Si 250,69 Co 304,40	
	1	2	1	2	1	2	1	2
$t_r = 0$ $S = 99,9\%$	—	—	—	—	—	—	—	—
$t_{s_{Yx}} = s_{Yr}$ $S = 99\%$	+	+	+	+	+	+	+	+
$t_{s_{Yx}} = s_{\Delta Y}$ $S = 99\%$	+	+	+	—	+	+	+	—
			$s_{\Delta Y} < s_{Yx}$				$s_{\Delta Y} < s_{Yx}$	
$t_{w_T} = 1$ $S = 95\%$	+	+	+	+	+	—	—	+
					$w_T < 1$		$w_T < 1$	
$t_{w_T} = w_{orth}$ $S = 95\%$	—	+	—	+	+	+	—	—
	$w_T < w_{orth}$		$w_T < w_{orth}$				$w_T < w_{orth}$ $w_T < w_{orth}$	
$t_{w_T} = w_C$ $S = 95\%$	+	+			+	—	—	—
					$w_T < w_C$		$w_T < w_C$ $w_T < w_C$	
$t_{w_x} = w_r$ $S = 99\%$	+	+	+	+	+	—	+	—
					$w_x > w_r$		$w_x < w_r$	

teilweise schon auf die Ergebnisse des ersten Teils stützt, wertet den Einfluß der angewendeten Anregungsquellen auf die Wertungsgröße.

Einfluß der Verdünnung der Probe und des Vorbrennens auf die Wertungsgröße

Die Änderung des Verhältnisses der Verdünnung der Probe mit Graphit beeinflusst nur unbedeutend den Korrelationskoeffizient (Tabelle 4 und 5), und seine Abweichung von Null ist immer signifikant, und zwar auch für eine 99,9%ige statistische Sicherheit (Tabelle 5 und 6). Dies bekräftigt das Urteil, daß zwischen den gewählten Linienpaaren eine lineare stochastische Abhängigkeit herrscht.

Die Testprüfung der Übereinstimmung der s_{Yx} -Werte mit den s_{Yr} -Werten ist für alle vier Anregungsprozeduren positiv, was die Ähnlichkeit der Streuungscharakter der Y_x - und Y_r -Werte bestätigt. Eine weitere und tiefere Bestätigung dieses Urteils findet man in der Testprüfung der Übereinstimmung der w_x - und w_r -Regressionskoeffiziente. Diese sind mit Ausnahme der Fe/Co- und Si/Co-Linienpaare bei einem Verdünnungsverhältnis von 1 : 9 immer positiv. Die Prüfung des Verhältnisses zwischen den $s_{\Delta Y}$ - und s_{Yx} -Werten zeigt, daß bei der Verdünnung der Probe im Verhältnis 1 : 9 der $s_{\Delta Y}$ -Wert fast immer kleiner, als der s_{Yx} -Wert ist. Diese Tatsache beweist, daß bei dem Verdünnungsverhältnis 1 : 9 die Anwendung des Bezugs-elementes eine signifikante Verbesserung der Standardabweichungen der ΔY -Werte verursacht, und dadurch auch günstigere Bedingungen der Verbesserung der relativen Standardabweichung der analytischen Bestimmung schafft (Tabelle 6, Glied s_C/C).

Der Vergleich der w_T -, w_C - und w_{orth} -Werte zeigt hinsichtlich der Linienhomologie folgendes Bild. Die Unterschiede bei zwei verglichenen Verdünnungsverhältnissen

Tabelle 6

Vergleich der statistischen Parameter bei Anregung ohne und mit eingereihem Vorbrennen

Wertungs- parameter	Analytische Linienpaare							
	Al 308,22/Co 304,40		Ca 317,93/Co 304,40		Fe 272,09/Co 304,40		Si 250,69/Co 304,40	
	1	2	1	2	1	2	1	2
r	0,85	0,97	0,52	0,94	0,87	0,90	0,84	0,88
s_{Y_x}	0,039	0,059	0,037	0,063	0,031	0,047	0,032	0,044
s_{Y_r}	0,035	0,046	0,035	0,046	0,035	0,046	0,035	0,046
$s_{\Delta Y}$	0,020	0,018	0,035	0,023	0,017	0,020	0,021	0,025
$w_x \pm s_{w_x}$	0,77 \pm 0,07	0,76 \pm 0,08	0,50 \pm 0,12	0,99 \pm 0,12	0,98 \pm 0,08	0,91 \pm 0,09	0,89 \pm 0,09	0,68 \pm 0,08
$w_r \pm s_{w_r}$	0,94 \pm 0,08	1,10 \pm 0,13	0,55 \pm 0,13	0,89 \pm 0,07	0,77 \pm 0,06	0,89 \pm 0,09	0,73 \pm 0,08	1,14 \pm 0,10
w_C	0,99	0,99	—	—	1,13	1,13	1,22	1,22
w_{orth}	1,13	1,28	1,09	0,95	0,87	0,98	0,89	1,33
$w_T \pm s_{w_T}$	1,24 \pm 0,14	1,18 \pm 0,12	1,30 \pm 0,20	1,41 \pm 0,20	0,74 \pm 0,11	1,13 \pm 0,12	0,68 \pm 0,13	1,34 \pm 0,16
$B_x \pm s_{B_x}$	0,62 \pm 0,06	1,18 \pm 0,07	0,65 \pm 0,09	0,78 \pm 0,10	0,37 \pm 0,05	0,62 \pm 0,07	0,34 \pm 0,06	0,74 \pm 0,10
s_C/C [%]	\pm 7,42	\pm 6,37	\pm 12,35	\pm 6,79	\pm 10,55	\pm 7,43	\pm 14,25	\pm 7,78

Experimentelle Angaben: Anregungsquelle DG-1, Verdünnung der Probe mit Graphit 1 : 9.

1. ohne Vorbrennen, 40 Sek. Exposition; 2. 45 Sek. Vorbrennen, 40 Sek. Exposition.

sind noch unbedeutend. Nur bei dem Verdünnungsverhältnis 1 : 1 erfüllt das Al/Co-Linienpaar nicht die Bedingung einer ausreichenden Homologie, da der orthogonale Regressionskoeffizient signifikant außerhalb der Spannweite der w_T - und w_C -Werte

Tabelle 7

Vergleich der Testprüfungen der statistischen Parameter für die Anregung ohne und mit eingereichtem Vorbrennen

Test- prüfungen	Analytische Linienpaare							
	Al 308,22		Ca 317,93		Fe 272,09		Si 250,69	
	Co 304,40		Co 304,40		Co 304,40		Co 304,40	
	1	2	1	2	1	2	1	2
$t_r = 0$ $S = 99,9\%$	—	—	—	—	—	—	—	—
$t_{s_{Yx}} = s_{Yr}$ $S = 99\%$	+	+	+	+	+	+	+	+
$t_{s_{Yx}} = s_{JY}$ $S = 99\%$	—	—	+	—	—	—	+	+
	$s_{JY} < s_{Yx}$	$s_{JY} < s_{Yx}$		$s_{JY} < s_{Yx}$	$s_{JY} < s_{Yx}$	$s_{JY} < s_{Yx}$		
$t_{w_T} = 1$ $S = 95\%$	+	+	+	—	—	+	—	—
				$w_T > 1$	$w_T < 1$		$w_T < 1$	$w_T < 1$
$t_{w_T} = w_{orth}$ $S = 95\%$	+	+	+	—	+	+	+	+
				$w_T > w_{orth}$				
$t_{w_T} = w_C$ $S = 95\%$	+	+	+	+	—	+	—	+
					$w_T < w_C$		$w_T < w_C$	
$t_{w_x} = w_r$ $S = 99\%$	+	—	+	+	+	+	+	—
		$w_x < w_r$						$w_x < w_r$

liegt. Die w_T -Werte, die durch das Verhältnis der Richtungstangenten B_x und B_r gebildet wurden, sind entweder signifikant gleich Eins, oder sie sind kleiner als Eins. Das ist begreiflich, da die B_r -Richtungstangente infolge einer relativ niedrigeren Konzentration des Bezugs-elementes auch weniger durch Selbstabsorptionsprozesse belastet ist, als die B_x -Richtungstangenten. Die Anregung bei der Verdünnung 1 : 9, hauptsächlich bei der Anregung mit 45 Sekunden langem Vorbrennen, liefert die günstigsten Homologiebedingungen, da die w_T -, w_C - und w_{orth} -Werte immer signifikant gleich sind, und für die Linienpaare Al/Co und Fe/Co der w_T -Wert signifikant mit Eins übereinstimmt. Das bedeutet, daß bei so einem Anregungsprozeß die Konzentrations- bzw. Temperaturschwankungen die Intensitätsschwankungen dämpfen und dadurch teilweise auch die Standardabweichung der ΔY -Werte verbessern.

Die Verbesserung der durch den s_C/C -Wert ausgedrückten relativen Präzision der Konzentrationsbestimmung (Tabelle 6) ist nachträglich auch noch dadurch beeinflußt, daß der B_x -Wert bei dem Verdünnungsverhältnis 1 : 9 durch die Einreihung eines 45 Sekunden langen Vorbrennens immer höher war, als ohne Einreihung des Vorbrennens.

Tabelle 8

Vergleich der statistischen Parameter für die Anregung mit drei unterschiedlichen Anregungsquellen

Wertungs- parameter	Analytische Linienpaare					
	Al 308,22/Co 304,40			Ca 317,93/Co 304,40		
	1	2	3	1	2	3*
r	0,85	0,3)	0,77	0,52	0,37	0,94
s_{y_x}	0,039	0,073	0,033	0,037	0,059	0,052
s_{y_r}	0,035	0,052	0,051	0,035	0,061	0,059
$s_{\Delta Y}$	0,020	0,040	0,044	0,035	0,030	0,021
$w_x \pm s_{w_x}$	0,77 \pm 0,07	0,59 \pm 0,05	0,67 \pm 0,07	0,50 \pm 0,12	0,91 \pm 0,08	1,08 \pm 0,11
$w_r \pm s_{w_r}$	0,94 \pm 0,08	0,35 \pm 0,12	0,88 \pm 0,09	0,55 \pm 0,13	0,84 \pm 0,07	0,82 \pm 0,10
w_C	0,99	0,99	0,99	—	—	—
w_{orth}	1,13	1,59	1,19	1,09	0,96	0,86
$w_T \pm s_{w_T}$	1,24 \pm 0,14	1,11 \pm 0,19	0,87 \pm 0,09	1,30 \pm 0,20	0,86 \pm 0,10	1,29 \pm 0,21
$B_x \pm s_{B_x}$	0,62 \pm 0,06	0,80 \pm 0,10	0,75 \pm 0,05	0,65 \pm 0,09	0,46 \pm 0,04	1,11 \pm 0,05
$s_{C/C}$ [%]	\pm 7,42	\pm 11,50	\pm 10,63	\pm 12,35	\pm 15,00	\pm 4,58

Experimentelle Angaben: 1. Anregungsquelle DG-1; 2. Anregungsquelle ABR-3; 3. Anregungsquelle BIG-100.

Verdünnungsverhältnis 1 : 9, 40 Sek. Exposition.

3* Es wurde mit der Ca 315,07 Linie gearbeitet.

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Wertungs- parameter	Analytische Linienpaare					
	Fe 272,09/Co 304,40			Si 250/Co 304,40		
	1	2	3	1	2	3
r	0,87	670 ^c	0,87	0,84	0,89	0,75
s_{Y_z}	0,034	0,88	0,055	0,032	0,081	0,062
s_{Y_r}	0,035	0,061	0,059	0,035	0,061	0,059
$s_{\Delta Y}$	0,017	0,029	0,029	0,021	0,038	0,043
$w_x \pm s_{w_x}$	0,98 \pm 0,08	1,10 \pm 0,09	0,93 \pm 0,10	0,89 \pm 0,09	0,67 \pm 0,05	0,72 \pm 0,06
$w_r \pm s_{w_r}$	0,77 \pm 0,06	0,70 \pm 0,06	0,81 \pm 0,08	0,73 \pm 0,08	1,19 \pm 0,09	0,79 \pm 0,08
w_C	1,13	1,13	1,13	1,22	1,22	1,22
w_{orth}	0,87	0,78	0,92	0,89	1,37	1,07
$w_T \pm s_{w_T}$	0,74 \pm 0,11	0,71 \pm 0,07	0,84 \pm 0,09	0,68 \pm 0,13	0,89 \pm 0,06	1,25 \pm 0,20
$B_x \pm s_{B_x}$	0,37 \pm 0,05	0,38 \pm 0,02	0,72 \pm 0,07	0,34 \pm 0,06	0,48 \pm 0,07	1,08 \pm 0,06
s_C/C [%]	\pm 10,55	\pm 17,55	\pm 9,26	\pm 14,25	\pm 18,20	\pm 9,17

Tabelle 9

Vergleich der Testprüfungen der statistischen Parameter für die drei verwendeten Anregungsquellen

Testprüfung	Analytische Linienpaare					
	Al 308,22/Co 304,40			Ca 317,93/Co 304,40		
	1	2	3	1	2	3
$t_r = 0$ $S = 99,9\%$	—	—	—	—	—	—
$t_{s_{Yx}} = s_{Yr}$ $S = 99\%$	+	+	+	+	+	+
$t_{s_{Yx}} = s_{\Delta Y}$ $S = 99\%$	— $s_{\Delta Y} < s_{Yx}$	+	+	+	— $s_{\Delta Y} < s_{Yx}$	— $s_{\Delta Y} < s_{Yx}$
$t_{w_T} = 1$ $S = 95\%$	+	+	+	+	+	— $w_T > 1$
$t_{w_T} = w_{orth}$ $S = 95\%$	+	— $w_T < w_{orth}$	— $w_T < w_{orth}$	+	+	— $w_T > w_{orth}$
$t_{w_T} = w_C$ $S = 95\%$	+	+	+	+	+	+
$t_{w_x} = w_r$ $S = 99\%$	+	+	+	+	+	+

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Testprüfung	Analytische Linienpaare					
	Fe 272,09/Co 304,40			Si 250,69/Co 304,40		
	1	2	3	1	2	3
$t_r = 0$ $S = 99,9\%$	—	—	—	—	—	—
$t_{s_{Yx}} = s_{Yr}$ $S = 99\%$	+	+	+	+	+	+
$t_{s_{Yx}} = s_{\Delta Y}$ $S = 99\%$	— $s_{\Delta Y} < s_{Yx}$	+	— $s_{\Delta Y} < s_{Yx}$	+	— $s_{\Delta Y} < s_{Yx}$	+
$t_{w_T} = 1$ $S = 95\%$	— $w_T < 1$	— $w_T < 1$	+	— $w_T < 1$	+	+
$t_{w_T} = w_{orth}$ $S = 95\%$	+	+	+	+	— $w_T < w_{orth}$	+
$t_{w_T} = w_C$ $S = 95\%$	— $w_T < w_C$	— $w_T < w_C$	— $w_T < w_C$	— $w_T < w_C$	— $w_T < w_C$	+
$t_{w_x} = w_r$ $S = 99\%$	+	— $w_x > w_r$	+	+	— $w_x < w_r$	+

Einfluß der angewendeten Anregungsquellen auf die Wertungsparameter

Der Vergleich der Leistungsfähigkeit der drei verglichenen Anregungsquellen durch die Parameter der Streudiagramme liefert folgende Ergebnisse (Tabelle 8). Der Korrelationskoeffizient und seine Testprüfung auf die Übereinstimmung mit Null (Tabelle 9) hat eindeutig bewiesen, daß für alle Linienpaare und Anregungsquellen die lineare stochastische Abhängigkeit erreicht wurde. Die signifikante Übereinstimmung der s_{Y_x} -Werte mit den s_{Y_r} -Werten, und der Regressionskoeffiziente w_x mit w_r , mit Ausnahme der Regressionskoeffiziente für die Fe/Co- und Si/Co-Linienpaare bei der Anregung mit dem ABR-3 Generator, haben den identischen Streuungscharakter der Y_x - und Y_r -Werte bewiesen. Dagegen die Wirksamkeit des angewendeten Co-Bezugselementes wurde nur in einigen Fällen bei den verglichenen Quellen bewiesen. Es ist nicht möglich einem von drei geprüften Generatoren eindeutig Vorzüge auf Grund dieser Testprüfungen zuzuschreiben.

Die Linienhomologie bei den verglichenen Werten (Tabelle 8 und 9) faltet sich folgend aus. Bei der Anregung mit dem Generator BIG-100 wurde immer die ideale Homologiebedingung erreicht, da die w_T -, w_C - und w_{orth} -Werte signifikant übereinstimmten, und gleichzeitig die w_T -Werte signifikant gleich Eins waren. Dagegen die Anregung mit dem Generator ABR-3 liefert die ungünstigsten Resultate, da für die Al/Co- und Si/Co-Linienpaare laut durchgeführten Testprüfungen typische nichtausreichende Homologiebedingungen gefunden wurden, und für das Fe/Co-Linienpaar nur ausreichende Homologiebedingungen erreicht wurden. Die Anregung mit dem Generator DG-1 liefert entweder ausreichende Homologiebedingungen — die Linienpaare Fe/Co und Si/Co — oder aber auch ideale Bedingungen — das Al/Co-Linienpaar.

Schlußfolgerung

Als Endergebnis dieser Vergleichsstudie kann man folgende Resultate hervorheben. Die Anregung der MgO-Matrixen in der Bohrung einer Kohle-Trägerelektrode wird außer durch die Verdünnung der Probe mit Graphit im Verhältnis 1 : 9, auch durch 45 Sekunden dauerndes Vorbrennen günstig beeinflusst. Der so modifizierte Anregungsprozeß liefert immer ideale Homologiebedingungen für die untersuchten Linienpaare, und diese resultieren in sehr günstigen relativen Standardabweichungen der Konzentrationsbestimmung. Der Durchschnittswert für die vier untersuchten analytischen Elemente erreicht den Wert $\pm 7\%$. Der Einfluß des Anregungsquellencharakters wurde deutlich durch die Bildung der Homologiebedingungen der Linienpaare und auch durch die Werte der relativen Standardabweichungen der Konzentrationsbestimmung ausgedrückt. Bei dem Generator BIG-100, welcher elektronisch gesteuert ist, wurden die günstigsten Homologiebedingungen und Präzisionen der Konzentrationsbestimmung erreicht. Der Durchschnittswert bei der Anregung mit dem Generator BIG-100 für die vier untersuchten analytischen Elemente erreicht einen Wert von $\pm 8,6\%$, dagegen bei der Anregung mit den anderen zwei Generatoren schwankt dieser Wert zwischen den Grenzen von $\pm 10\%$ bis $\pm 16\%$.

Die Verfasser danken Dipl.-Ing. K. Flórián vom Institut für analytische Chemie der TH-Košice für die Überlassung einiger Meßwerte die mit dem Generator BIG-100 erreicht wurden.

Literatur

1. Strasheim A., Keddy R. J., *Appl. Spectrosc.* **12**, 29 (1958).
2. Holdt G., Strasheim A., *Appl. Spectrosc.* **14**, 64 (1960).
3. Holdt G., *Emissionsspektroskopie*, S. 63. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
4. Lavrín A., Matherný M., *Rechenprogramm SD-LM-70*, unveröffentlichte Angaben.
5. Plško E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 1246 (1965).
6. Matherný M., *Chem. Zvesti* **24**, 112 (1970).
7. Lavrín A., Matherný M., *Rechenprogramm AF-LM-69*. Vorgetragen auf der 7. Sitzung des Arbeitskreises für Atomspektrochemie der Tschechoslowakischen Spektroskopischen Gesellschaft in Bratislava am 13. März 1969.
8. Meggers W. F., Corliss Ch. H., Scribner B. F., *Tables of Spectral-Line Intensities*. NBS Monograph 32, Part I, Washington 1961.
9. Saidel A. N., Prokofjev W. K., Raiski S. M., *Spektraltabellen*. VEB Verlag-Technik, Berlin 1955.
10. Prokofjev V. K., *Spektrální analýza kovů a slitin. (Spektralanalyse der Metalle und Legierungen.)* S. 230. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag der technischen Literatur.) Prag 1954.
11. Bardocz A., *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, 357 (1952).
12. VEB C. Zeiss-Jena, Druckschriften Nr. 32-430-1 (1959).

Übersetzt von M. Matherný