

Vergleich einiger spektrochemischer Verfahren bei der Anregung von Pulvermaterialien durch Streudiagramme. III. Anregung von MgO-Matrixen im Gleichstrombogen

K. FLÓRIÁN und M. MATHERNY

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

Eingegangen am 28. Mai 1971

Gewidmet dem Professor Ing. S. Stankoviansky zu seinem 65. Geburtstag

Die Leistungsfähigkeit der Gleichstrombogenanregung von Al, Ca, Fe und Si in MgO-Matrixen wurde durch eine komplexe Untersuchung bewertet. Die Verdampfungsproportionalität zwischen den analytischen Elementen und dem Co-Bezugselement wurde zuerst auf Grund des Verlaufes von Beziehungskurven untersucht; darauffolgend wurden die Parameter der analytischen Geraden festgelegt und zuletzt wurde durch eine statistische Prüfungsserie die Homologie der Spektrallinienpaare auf Grund der Parameter der Streudiagramme geprüft.

The efficiency of the d.c. arc excitation of Al, Ca, Fe, and Si in MgO-matrix was evaluated by comprehensive investigation. The evaporation proportionality of analytical elements and reference element was studied by means of evaporation correlation curves. The parameters of analytical curves and scatter diagrams were determined. On the basis of these results, the homology of spectral line pairs was evaluated by a series of tests.

Die spektrochemischen Eigenschaften der MgO-Matrixen bei der Anregung im Wechselstromabreißbogen wurden schon weitgehend untersucht [1] u. zw. nicht nur die Verdampfung aus der Bohrung einer Graphit-Trägerelektrode, aber auch der Einfluß von Polarität und Zündungszahl [2–4] auf die Parameter der analytischen Geraden, und die Parameter der Streudiagramme. Weiter wurden noch zwei Methoden, das die Probe in die Plasma kontinuierlich einblasende Rusanow-Verfahren, und die Stallwood-Methode, getestet [5]. Schließlich wurde die Wechselstromabreißbogenanregung auch durch Zeitauflösung studiert [6]. Um ein komplettes Bild über die spektrochemischen Eigenschaften der MgO-Matrixen zu bekommen war es notwendig, auch die Gleichstrombogenanregung mit identischen Mitteln und Matrixen zu prüfen.

Die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Gleichstrombogenanregung von Al, Ca, Fe und Si in MgO-Matrixen fußt erstens auf der Verfolgung der Beziehungskurven, laut *Plško's* Entwurf [7], weiter auf der Festlegung der analytischen Geraden durch die Anwendung der Kleinste-Wurzel-Methode [8], und letztens auf der Ermittlung der Parameter der Streudiagramme [9] mit einer gleichzeitigen Auswahl der Homologie der überprüften Spektrallinienpaare [10, 11].

Experimenteller Teil

Zu den experimentellen Untersuchungen wurden dieselbe Matrixen verwendet die in den Artikeln [1–4] in den zuständigen Tabellen zusammengefaßt wurden. Die allgemeinen und optischen Angaben sowie auch die untersuchten Spektrallinien stimmen mit

Tabelle 1

Anregungsbedingungen

Anregungsart	Gleichstrombogenanregung mit Hochfrequenzzündung
Anregungsquelle	Generator BIG-300
Primärspannung [V]	220–240
Primärintensität [A]	7,5
Polarität der Trägerelektrode	+ oder –
Expositionsdauer [s]	10 × 10" bei den Aufnahmen der Beziehungskurven 60" bei allen anderen Versuchen

Tabelle 2

Parameter der analytischen Geraden von Al und Ca

Parameter	Polarität	Analytische Linienpaare			
		Al 308/Co 304		Ca 315/Co 304	
		+	–	+	–
r		0,95	0,96	0,99	0,99
R [%]		90,26	91,54	98,31	97,62
$B_x \pm s_{B_x}$ {		0,51	0,52	0,72	0,60
$t_{B_x=1} (S = 99\%)$		$\pm 0,04$	$\pm 0,04$	$\pm 0,02$	$\pm 0,05$
s_{AY}		–	–	–	–
s_{CY} [%]		0,05	0,05	0,03	0,02
s_C/C [%]		$\pm 24,0$	$\pm 23,2$	$\pm 8,8$	$\pm 7,1$

Parameter	Polarität	Analytische Linienpaare			
		Al 308/Co 306		Ca 315/Co 306	
		+	–	+	–
r		0,94	0,93	0,98	0,99
R [%]		88,76	85,67	95,72	97,87
$B_x \pm s_{B_x}$ {		0,47	0,66	0,69	0,60
$t_{B_x=1} (S = 99\%)$		$\pm 0,04$	$\pm 0,07$	$\pm 0,03$	$\pm 0,04$
s_{AY}		–	–	–	–
s_{CY} [%]		0,05	0,09	0,05	0,02
s_C/C [%]		$\pm 26,5$	$\pm 30,6$	$\pm 15,1$	$\pm 7,7$

Tabelle 3

Parameter der analytischen Geraden von Fe

Parameter	Polarität	Analytische Linienpaare					
		Fe 272/Co 304		Fe 281/Co 304		Fe 302/Co 304	
		+	-	+	-	+	-
r		0,80	0,89	0,96	0,93	0,87	0,83
R [%]		80,09	78,72	91,59	86,88	75,11	68,95
$B_x \pm s_{B_x}$ {		1,06	1,12	1,20	1,29	1,21	1,14
	$t_{B_x=1}$ ($S = 99\%$)	$\pm 0,19$	$\pm 0,14$	$\pm 0,09$	$\pm 0,13$	$\pm 0,17$	$\pm 0,18$
		+	+	-	-	+	+
				$B_x > 1$	$B_x > 1$		
$s_{\Delta Y}$		0,13	0,09	0,07	0,09	0,12	0,12
s_C/C [%]		$\pm 27,2$	$\pm 19,0$	$\pm 13,0$	$\pm 16,2$	$\pm 23,1$	$\pm 23,8$

Parameter	Polarität	Analytische Linienpaare					
		Fe 272/Co 306		Fe 281/Co 306		Fe 302/Co 306	
		+	-	+	-	+	-
r		0,86	0,90	0,95	0,93	0,88	0,86
R [%]		74,37	81,54	91,11	86,85	77,01	73,74
$B_x \pm s_{B_x}$ {		1,02	1,10	1,22	1,38	1,10	1,00
	$t_{B_x=1}$ ($S = 99\%$)	$\pm 0,14$	$\pm 0,12$	$\pm 0,09$	$\pm 0,13$	$\pm 0,15$	$\pm 0,15$
		+	+	-	-	+	+
				$B_x > 1$	$B_x > 1$		
$s_{\Delta Y}$		0,10	0,09	0,07	0,09	0,12	0,10
s_C/C [%]		$\pm 23,4$	$\pm 20,0$	$\pm 13,8$	$\pm 15,7$	24,2	$\pm 24,0$

Tabelle 4

Parameter der analytischen Geraden von Si

Parameter	Polarität	Analytische Linienpaare					
		Si 250/Co 304		Si 251/Co 304		Si 288/Co 304	
		+	-	+	-	+	-
r		0,97	0,94	0,98	0,77	0,93	0,94
R [%]		94,83	89,04	96,76	58,74	86,22	88,61
$B_x \pm s_{B_x}$ {		0,84	0,61	0,67	0,45	0,85	0,62
	$t_{B_x=1}$ ($S = 99\%$)	$\pm 0,05$	$\pm 0,06$	$\pm 0,04$	$\pm 0,10$	$\pm 0,09$	$\pm 0,06$
		-	-	-	-	+	-
$s_{\Delta Y}$		0,04	0,06	0,03	0,08	0,07	0,05
s_C/C [%]		$\pm 10,8$	$\pm 18,5$	$\pm 9,4$	$\pm 42,6$	$\pm 18,0$	$\pm 18,9$

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Parameter	Polarität	Analytische Linienpaare					
		Si 250/Co 306		Si 251/Co 306		Si 288/Co 306	
		+	-	+	-	+	-
r		0,95	0,96	0,94	0,82	0,93	0,95
R [%]		90,70	91,61	88,71	67,75	87,16	90,68
$B_x \pm s_{B_x}$ {		0,82	0,59	0,72	0,41	0,81	0,58
	$t_{B_x=1}$ ($S = 99\%$)	$\pm 0,07$	$\pm 0,05$	$\pm 0,07$	$\pm 0,07$	$\pm 0,09$	$\pm 0,05$
$s_{\Delta Y}$		—	—	—	—	+	—
$s_{\Delta Y}$		0,05	0,04	0,05	0,06	0,06	0,04
s_C/C [%]		$\pm 14,7$	$\pm 16,0$	$\pm 17,0$	$\pm 35,1$	$\pm 16,7$	$\pm 16,9$

Tabelle 5a

Statistische Parameter der Streudiagramme für die Linienpaare Al 308/Co 304 und Ca 315/Co 304

Polarität Parameter	+		-	
	Al 308	Ca 315	Al 308	Ca 315
r	0,259	0,597	0,657	0,497
s_{Y_z}	0,047	0,045	0,116	0,046
s_{Y_r}	0,097	0,097	0,121	0,121
$s_{\Delta Y}$	0,096	0,079	0,098	0,106
s_C/C [%]	$\pm 43,28$	$\pm 25,14$	$\pm 43,44$	$\pm 40,46$
$w_T \pm s_{w_T}$ {	0,785	—	0,456	—
	$\pm 0,078$	—	$\pm 0,043$	—
w_{orth}	0,159	0,318	0,949	0,212
w_C	0,993	—	0,993	—

Tabelle 5b

Testprüfungen der Parameter der Streudiagramme für die Linienpaare Al 308/Co 304 und Ca 315/Co 304

Polarität Testprüfung	+		-	
	Al 308	Ca 315	Al 308	Ca 315
$t_{r=0}$ ($S = 99,9\%$)	+	—	—	—
$t_{s_{Y_z} = s_{Y_r}}$ ($S = 99\%$)	—	+	+	—
$t_{w_z = w_r}$ ($S = 99\%$)	—	—	+	—
$t_{s_{Y_z} = s_{\Delta Y}}$ ($S = 99\%$)	—	—	+	—
	$s_{Y_x} < s_{\Delta Y}$	$s_{Y_z} < s_{\Delta Y}$		$s_{Y_x} < s_{\Delta Y}$
$t_{w_T = w_{orth}}$ ($S = 95\%$)	—	—	—	—
$t_{w_T = w_C}$ ($S = 95\%$)	—	—	—	—
$t_{w_T = 1}$ ($S = 95\%$)	—	—	—	—
Homologie	O	—	A	—

Tabelle 6a

Statistische Parameter der Streudiagramme für die Linienpaare Al 308/Co 306 und Ca 315/Co 306

Polarität Parameter	+		-	
	Al 308	Ca 315	Al 308	Ca 315
r	0,335	0,894	0,698	0,500
s_{Y_x}	0,047	0,045	0,116	0,046
s_{Y_r}	0,102	0,102	0,102	0,102
$s_{\Delta Y}$	0,097	0,065	0,086	0,089
s_C/C [%]	$\pm 47,57$	$\pm 21,77$	$\pm 29,96$	$\pm 34,05$
$w_T \pm s_{w_T}$ {	0,701	—	0,717	—
	$\pm 0,073$	—	$\pm 0,085$	—
w_{orth}	0,187	0,406	1,201	0,263
w_C	0,969	—	0,969	—

Tabelle 6b

Testprüfungen der Parameter der Streudiagramme für die Linienpaare Al 308/Co 306 und Ca 315/Co 306

Polarität Testprüfung	+		-	
	Al 308	Ca 315	Al 308	Ca 315
$r = 0$ ($S = 99,9\%$)	+	—	—	—
$t_{s_{Y_x} = s_{Y_r}}$ ($S = 99\%$)	—	+	+	—
$t_{w_x = w_r}$ ($S = 99\%$)	—	—	+	—
$t_{s_{Y_x} = s_{\Delta Y}}$ ($S = 99\%$)	—	—	+	—
	$s_{Y_x} < s_{\Delta Y}$	$s_{Y_x} < s_{\Delta Y}$		$s_{Y_x} < s_{\Delta Y}$
$t_{w_T = w_{orth}}$ ($S = 95\%$)	—	—	—	—
$t_{w_T = w_C}$ ($S = 95\%$)	—	—	—	—
$t_{w_T = 1}$ ($S = 95\%$)	—	—	—	—
Homologie	O		O	

den im Artikel [1] angegebenen Werten überein. Selbstverständlich auch die Probeaufbereitung wurde unter denselben reproduzierbaren Bedingungen durchgeführt. Die Anregungsbedingungen faßt die Tabelle 1 zusammen. Die Tabellen 2 bis 10 enthalten die Ergebnisse der experimentellen Auswertungen.

Diskussion

Der Verlauf der Beziehungskurven (Abb. 1) für die anodische Schaltung der Träger-elektrode zeigt, daß der Verlauf der Beziehungskurven im Rahmen des Meßfehlers faßt immer linear ist. Der lineare Verlauf bestätigt, daß zwischen dem Co-Bezugselement einerseits und den anderen fünf untersuchten analytischen Elementen andererseits, während der ganzen 100 Sekunden langen Expositionszeit, eine echte Proportionalität in der

Verdampfung besteht. Demgegenüber zeigen die Beziehungskurven für die kathodische Schaltung der Trägerelektrode (Abb. 2) ein abgeändertes Bild. Die Beziehungskurven sind immer mehr oder weniger in der Richtung des Bezügelementes gekrümmt. Der Intensitätszuwachs ist, im Vergleich mit dem Intensitätszuwachs der anodischen Schaltung, nicht mehr so regelmäßig. Die Kurven kann man im Rahmen des Meßfehlers durch zwei Geraden mit unterschiedlichen Neigungen interpretieren; der Schnittpunkt liegt bei etwa 30 bis 40 Sekunden. Diese Tatsache ist dadurch erklärbar, daß dieser erste Zeitabschnitt notwendig ist um den ganzen Trägerelektrodenopf durchzuwärmen. Bei der kathodischen Schaltung der Trägerelektrode wird nämlich diese nicht von dem Elektronenstrom getroffen, und deswegen ist auch deren Erwärmung bedeutend mäßiger. Nach den ersten 30 bis 40 Sekunden, ist zu erwarten, daß zwischen der Probe und der Dampf Wolke ein quasi Gleichgewicht zustande kommt, und dadurch verändert und stabilisiert sich die Verdampfung.

Tabelle 7a

Statistische Parameter der Streudiagramme für die Linienpaare Fe 272/Co 304, Fe 281/Co 304 und Fe 302/Co 304

Polarität Parameter	+	+	+	-	-	-
	Fe 272	Fe 281	Fe 302	Fe 272	Fe 281	Fe 302
r	0,224	0,393	0,316	0,659	0,680	0,541
s_{Y_z}	0,078	0,042	0,043	0,099	0,138	0,147
s_{Y_r}	0,088	0,088	0,088	0,121	0,121	0,121
$s_{\Delta Y}$	0,102	0,081	0,084	0,093	0,104	0,130
s_C/C [%]	$\pm 22,24$	$\pm 15,51$	$\pm 16,05$	$\pm 19,04$	$\pm 18,63$	$\pm 26,31$
$w_T \pm s_{wT}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,746 \\ \pm 0,140 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,845 \\ \pm 0,079 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,858 \\ \pm 0,130 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,028 \\ \pm 0,137 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,817 \\ \pm 0,185 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,065 \\ \pm 0,182 \end{array} \right.$
w_{orth}	0,628	0,231	0,193	0,744	1,216	1,440
w_C	1,138	1,314	1,030	1,138	1,314	1,030

Tabelle 7b

Testprüfungen der Parameter der Streudiagramme für die Linienpaare Fe 272/Co 304, Fe 281/Co 304 und Fe 302/Co 304

Polarität Testprüfung	+	+	+	-	-	-
	Fe 272	Fe 281	Fe 302	Fe 272	Fe 281	Fe 302
$t_{r=0}$ ($S = 99,9\%$)	+	+	+	-	-	-
$t_{s_{Y_z} = s_{Y_r}}$ ($S = 99\%$)	+	-	-	+	+	+
$t_{w_z = w_r}$ ($S = 99\%$)	+	+	+	+	+	
$t_{s_{Y_z} = s_{\Delta Y}}$ ($S = 99\%$)	+	-	-	+	+	+
		$s_{Y_z} < s_{\Delta Y}$	$s_{Y_z} < s_{\Delta Y}$			
$t_{w_T = w_{orth}}$ ($S = 95\%$)	+	-	-	+	-	+
$t_{w_T = w_C}$ ($S = 95\%$)	-	-	+	+	-	+
$t_{w_T = 1}$ ($S = 95\%$)	+	-	+	+	-	+
Homologie	O	O	O	I	O	I

Tabelle 8a

Statistische Parameter der Streudiagramme für die Linienpaare Fe 272/Co 306,
Fe 281/Co 306 und Fe 302/Co 306

Polarität Parameter	+	+	+	-	-	-
	Fe 272	Fe 281	Fe 302	Fe 272	Fe 281	Fe 302
r	0,279	0,354	0,333	0,655	0,697	0,553
s_{Y_z}	0,078	0,042	0,043	0,099	0,138	0,147
s_{Y_r}	0,102	0,102	0,102	0,103	0,103	0,103
$s_{\Delta Y}$	0,110	0,096	0,097	0,084	0,099	0,125
s_C/C [%]	$\pm 24,82$	$\pm 18,07$	$\pm 20,25$	$\pm 17,52$	$\pm 16,50$	$\pm 28,65$
$w_T \pm s_{w_T}$ {	0,642	0,797	0,769	0,965	1,816	1,031
	$\pm 0,097$	$\pm 0,079$	$\pm 0,116$	$\pm 0,113$	$\pm 0,196$	$\pm 0,215$
w_{orth}	0,420	0,170	0,163	0,948	1,517	1,872
w_C	1,111	1,282	1,010	1,111	1,282	1,010

Tabelle 8b

Testprüfungen der Parameter der Streudiagramme für die Linienpaare Fe 272/Co 306,
Fe 281/Co 306 und Fe 302/Co 306

Polarität Testprüfung	+	+	+	-	-	-
	Fe 272	Fe 281	Fe 302	Fe 272	Fe 281	Fe 302
$t_r = 0$ ($S = 99,9\%$)	+	+	+	-	-	-
$t_{s_{Y_z} = s_{Y_r}}$ ($S = 99\%$)	+	-	-	+	+	+
$t_{w_z = w_r}$ ($S = 99\%$)	+	+	+	+	-	+
$t_{s_{Y_z} = s_{\Delta Y}}$ ($S = 99\%$)	+	-	-	+	+	+
		$s_{Y_z} < s_{\Delta Y}$	$s_{Y_z} < s_{\Delta Y}$			
$t_{w_T = w_{orth}}$ ($S = 95\%$)	-	-	-	+	+	-
$t_{w_T = w_C}$ ($S = 95\%$)	-	-	+	+	-	+
$t_{w_T = 1}$ ($S = 95\%$)	-	-	+	+	-	+
Homologie	O	O	O	I	A	O

Tabelle 9a

Statistische Parameter der Streudiagramme für die Linienpaare Si 250/Co 304,
Si 251/Co 304 und Si 288/Co 304

Polarität Parameter	+	+	+	-	-	-
	Si 250	Si 251	Si 288	Si 250	Si 251	Si 288
r	0,344	0,111	0,216	0,633	0,662	0,651
s_{Y_z}	0,047	0,040	0,043	0,098	0,102	0,098
s_{Y_r}	0,097	0,097	0,097	0,121	0,121	0,121
$s_{\Delta Y}$	0,092	0,101	0,097	0,096	0,093	0,094
s_C/C [%]	$\pm 25,16$	$\pm 34,53$	$\pm 26,24$	$\pm 36,12$	$\pm 47,58$	$\pm 34,72$
$w_T \pm s_{w_T}$ {	0,832	0,650	0,794	0,670	0,560	0,667
	$\pm 0,064$	$\pm 0,050$	$\pm 0,092$	$\pm 0,076$	$\pm 0,114$	$\pm 0,074$
w_{orth}	0,206	0,055	0,116	0,725	0,777	0,732
w_C	1,222	1,222	1,254	1,222	1,222	1,254

Tabelle 9b

Testprüfungen der Parameter der Streudiagramme für die Linienpaare Si 250/Co 304,
Si 251/Co 304 und Si 288/Co 304

Polarität Testprüfung	+	+	+	-	-	-
	Si 250	Si 251	Si 288	Si 250	Si 251	Si 288
$t_{r=0}$ ($S = 99,9\%$)	+	+	+	-	-	-
$t_{s_{Y_x} = s_{Y_r}}$ ($S = 99\%$)	-	-	-	+	+	+
$t_{w_x = w_r}$ ($S = 99\%$)	-	+	+	+	+	+
$t_{s_{Y_x} = s_{\Delta Y}}$ ($S = 99\%$)	-	-	-	+	+	+
	$s_{Y_x} < s_{\Delta Y}$	$s_{Y_x} < s_{\Delta Y}$	$s_{Y_x} < s_{\Delta Y}$			
$t_{w_T = w_{orth}}$ ($S = 95\%$)	-	-	-	+	-	+
$t_{w_T = w_C}$ ($S = 95\%$)	-	-	-	-	-	-
$t_{w_T = 1}$ ($S = 95\%$)	-	-	-	-	-	-
Homologie	O	O	O	A	A	A

Tabelle 10a

Statistische Parameter der Streudiagramme für die Linienpaare Si 250/Co 306,
Si 251/Co 306 und Si 288/Co 306

Polarität Parameter	+	+	+	-	-	-
	Si 250	Si 251	Si 288	Si 250	Si 251	Si 288
r	0,358	0,125	0,294	0,661	0,668	0,670
s_{Y_x}	0,047	0,040	0,043	0,098	0,102	0,098
s_{Y_r}	0,102	0,102	0,102	0,102	0,102	0,102
$s_{\Delta Y}$	0,096	0,105	0,099	0,083	0,083	0,082
s_C/C [%]	$\pm 26,94$	$\pm 33,58$	$\pm 27,99$	$\pm 32,22$	$\pm 46,71$	$\pm 32,36$
$w_T \pm s_{w_T}$ {	0,781	0,686	0,757	0,615	0,432	0,569
	$\pm 0,070$	$\pm 0,074$	$\pm 0,089$	$\pm 0,061$	$\pm 0,076$	$\pm 0,056$
w_{orth}	0,198	0,058	0,145	0,938	0,993	0,939
	1,193	1,193	1,224	1,193	1,193	1,224

Die Parameter der analytischen Geraden (Tabelle 2 bis 4), und die Testprüfungen von einigen dieser Parameter liefern weitere maßgebende Informationen. Vor allem ist es der Korrelationskoeffizient der Abhängigkeit $\Delta Y = f(C_x)$. Die Testprüfung der signifikanten Übereinstimmung des Korrelationskoeffizienten mit Null, was mit einer 99,9%igen statistischen Sicherheit durchgeführt wurde, hat für alle Fälle diese Hypothese abgelehnt, wodurch gleichzeitig die stochastische Abhängigkeit der ΔY -Werte von den $\log C_x$ -Werten bestätigt wurde. Der niedrigste erreichte Koeffizient der Determination der Korrelation war bei den Al/Co-Linienpaaren 86%, bei den Ca/Co-Linienpaaren 93%, unabhängig davon ob mit anodisch oder kathodisch geschalteter Trägerelektrode gearbeitet wurde. Bei den Fe/Co- und Si/Co-Linienpaaren können schon größere Unterschiede beobachtet werden. In Einzelfällen sinkt der Wert des Koeffizienten der Determination

Tabelle 10b

Testprüfungen der Parameter der Streudiagramme für die Linienpaare Si 250/Co 306, Si 251/Co 306 und Si 288/Co 306

Polarität Testprüfung	+	+	+	-	-	-
	Si 250	Si 251	Si 288	Si 250	Si 251	Si 288
$t_r = 0$ ($S = 99,9\%$)	+!	+!	+!	-	-	-
$t_{s_{Yx}} = s_{Yr}$ ($S = 99\%$)	-	-	-	+	+	+
$t_{w_x} = w_r$ ($S = 99\%$)	-	+	-	+	+	+
$t_{s_{Yx}} = s_{\Delta Y}$ ($S = 99\%$)	-	-	-	+	+	+
	$s_{Yx} < s_{\Delta Y}$	$s_{Yx} < s_{\Delta Y}$	$s_{Yx} < s_{\Delta Y}$			
$t_{w_T} = w_{orth}$ ($S = 95\%$)	-	-	-	-	-	-
$t_{w_T} = w_C$ ($S = 95\%$)	-	-	-	-	-	-
$t_{w_T} = 1$ ($S = 95\%$)	-	-	-	-	-	-
Homologie	O	O	O	A	A	A

der Korrelation unter den Grenzwert 75%, aber in der Mehrheit der Fälle liegt er darüber, und oft erreicht er Werte bis 90%, was schon auf eine ausgezeichnete Korrelation deutet.

Die Richtungstangente der analytischen Geraden (Parameter B_x), ist erstens vom spektrochemischen Charakter des analytischen Elementes abhängig, zweitens aber auch von der Anregungsenergie der analytischen Linie. Dies wurde schon bei der Verfolgung des Einflusses der Parameter der Wechselstrombogenanregung auf die Werte der Richtungstangenten beobachtet [3]. Bei Al/Co- und Ca/Co-Linienpaaren (Tabelle 2) hat der Charakter der Trägerelektrodenpolarität keinen ausgeprägten Einfluß auf die Richtungstangenten. Diese sind immer signifikant kleiner als Eins, doch ist festzustellen, daß bei Al/Co-Linienpaaren die B_x -Werte für die kathodische Schaltung der Trägerelektrode entweder gleich oder höher als bei der anodischen Schaltung waren. Dagegen bei den Ca/Co-Linienpaaren waren die B_x -Werte bei anodischer Polarität immer höher als bei kathodischer Polarität. Die Standardabweichungen der ΔY -Werte schwanken im Durchschnitt um den Wert 0,05. Die relative Präzision der Konzentrationsbestimmung, ausgedrückt durch s_c/C [%] liegt bei Al/Co-Linienpaaren sehr ungünstig oberhalb $\pm 10\%$. Die Trägerelektrodenpolarität beeinflusst aber diesen Wertungsparameter nicht mehr signifikant. Die untersuchten Kombinationen der Fe/Co-Linienpaare (Tabelle 3) haben bewiesen, daß bei der Fe 281-Linie, welche die höchste Anregungsspannung besitzt (5,32 eV) die B_x -Werte signifikant größer als Eins sind. Die weiteren Fe-Linien besitzen auch hohe B_x -Werte, sie stimmen aber schon signifikant mit Eins überein. Die relative Präzision der Konzentrationsbestimmung liegt bei den Fe 281/Co-Linienpaaren unterhalb dem Grenzwert $\pm 20\%$, und gleichzeitig sind die Werte, die für die anodische Schaltung erhalten wurden immer günstiger als diejenigen, welche für die kathodische Schaltung erhalten wurden. Für die weiteren zwei Fe-Linien kann man aber dies nicht feststellen. Die Si/Co-Linienkombinationen (Tabelle 4) vom Standpunkt der Änderungen der B_x -Koeffizienten ausgehend, ähneln den Al/Co- und Ca/Co-Linienpaaren. Die untersuchten Si-Linien besitzen fast gleiche Anregungsspannungen; ihre B_x -Werte sind immer signifikant kleiner als Eins, aber die B_x -Werte die bei der anodischen Schaltung erhalten wurden, sind immer höher, als die, die für eine kathodische Schaltung ermittelt wurden. Ähnlich ist auch die relative Präzision der Konzentrationsbestimmung, bei der anodischen Schaltung bedeutend günstiger als bei der kathodischen Schaltung der Trägerelektrode.

Die Untersuchung des Gleichstrombogenanregungsprozesses durch Streudiagramme hat ein durchaus nichterwartetes Ergebnis geliefert (Tabelle 5 bis 10). Erstens ist zu erwähnen, daß bei der überwiegenden Mehrheit der Anregungen, welche durch die anodisch geschalteten Trägerelektroden erzielt wurden, der mit Null signifikant übereinstimmende Korrelationskoeffizient statistisch nachgewiesen wurde. Dagegen für die

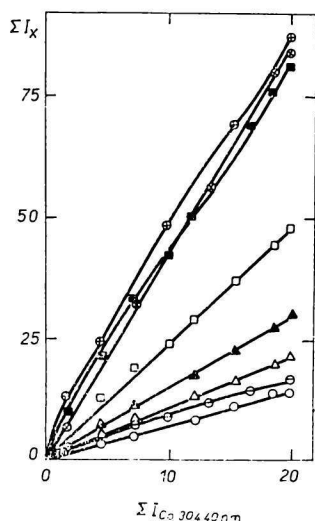


Abb. 1. Verlauf der Beziehungskurven für die Anregung im Gleichstrombogen mit anodisch geschalteter Trägerelektrode. Polarität der Trägerelektrode \oplus : Δ Si I 250,69 nm; \square Si I 251,61 nm; \oplus Si I 288,16 nm; \blacktriangle Fe I 272,09 nm; \ominus Fe I 281,33 nm; \otimes Fe I 302,05 nm; \blacksquare Ca II 315,89 nm; \circ Al I 308,22 nm.

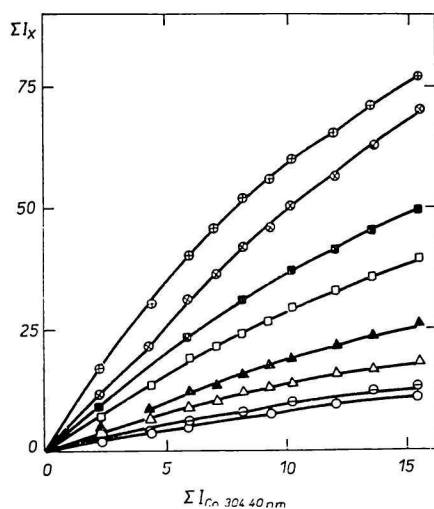


Abb. 2. Verlauf der Beziehungskurven für die Anregung im Gleichstrombogen mit kathodisch geschalteter Trägerelektrode. Polarität der Trägerelektrode \ominus : Δ Si I 250,69 nm; \square Si I 251,61 nm; \oplus Si I 288,16 nm; \blacktriangle Fe I 272,09 nm; \ominus Fe I 281,33 nm; \otimes Fe I 302,05 nm; \blacksquare Ca II 315,89 nm; \circ Al I 308,22 nm.

Anregung mit der kathodischen Schaltung der Trägerelektrode wurde bei diesen Testprüfungen immer eine signifikante Ablehnung erreicht. Das aber bedeutet, daß nur bei der Anregung mit einer kathodischen Schaltung der Trägerelektrode eine stochastische Abhängigkeit zwischen den Y_x - und Y_T -Werten erreicht werden kann. Da bei Ca wegen der geringen Intensität der Atomlinien in dem untersuchten Wellenlängenbereich eine Ionenlinie verwendet wurde, beschränkt sich die Homologieprüfung der Linienpaare auf die Al/Co-, Fe/Co- und Si/Co-Linienpaare. Die Vorteile der kathodischen Schaltung der Trägerelektrode sind schon bei den Al/Co-Linienpaaren (Tabelle 5 und 6) deutlich. Der orthogonale Regressionskoeffizient ist bei dieser Schaltung deutlich höher, und beim Linienpaar Al 308/Co 304 liegt er in der Spannweite der w_T - und w_C -Koeffizienten. Die Parameter der Fe/Co-Linienpaare (Tabelle 7 und 8) zeigen, daß bei der kathodischen Schaltung dreimal die „ideale“, und einmal die ausreichende Homologiebedingung [11, 12] erfüllt ist. Bei den Si/Co-Linienpaaren (Tabelle 9 und 10) haben sogar alle Linienkom-

binationen die ausreichende Homologiebedingung erfüllt. Die Ursache für die ungünstige Homologie suchend, ist zunächst zu bemerken daß die Gleichstrombogenanregung im Vergleich zur Wechselstrombogenanregung [1–4] hauptsächlich die Standardabweichungen der Y_r -Werte negativ beeinflusst hat. Das hat unter den gegebenen Bedingungen zur Folge, daß auch die $s_{\Delta Y}$ -Werte ansteigen, weiter daß die Testprüfungen der Übereinstimmung der Standardabweichungen s_{Y_x} und $s_{\Delta Y}$ in den meisten Fällen die Ungleichheit $s_{Y_x} < s_{\Delta Y}$ bestätigt haben. Diese Ungleichheit bedeutet aber, daß die Bezugslinie die Präzision der Bestimmung von ΔY -Werten nicht verbessert, sondern signifikant verschlechtert hat. Selbstverständlich durch Heben der $s_{\Delta Y}$ -Werte verschlechtert sich auch die relative Präzision der Konzentrationsbestimmung. Falls man aber diesen Wert (Glied s_C/C [%]) direkt von s_{Y_x} -Werten berechnet, sinkt der Präzisionswert unter die Grenze $\pm 20\%$, und im Durchschnitt schwankt er um den Wert $\pm 12\%$. Dieser Wert korrespondiert mit einer guten Übereinstimmung mit den Werten der Tabellen 2 bis 4. Die angeführte Erklärung bestätigt auch die Tatsache, daß in den Fällen bei welchen eine nichtausreichende Homologie festgestellt wurde, auch die signifikante Ablehnung des identischen Streuungscharakters der Y_x - und Y_r -Werte festgestellt werden kann.

Schlußfolgerung

Als Schlußfolgerung ist vorerst zu erwähnen, daß im Durchschnitt die Gleichstrombogenanregung unabhängig davon ob man mit einer anodisch oder kathodisch geschalteten Trägerelektrode arbeitet, ungünstigere Standardabweichungen der ΔY -Werte als die Wechselstromabreibbogenanregung aufweist. Dagegen liefern die s_{Y_x} -Werte, wieder unabhängig von der angewendeten Polarität der Trägerelektrode, keine prägnant ungünstigen Werte.

Die günstigeren Homologiebedingungen bei der kathodisch geschalteten Trägerelektrode kann man nur durch die mäßigeren Verdampfung aus der kühleren Kathode erklären. Bei einer anodischen Schaltung der Trägerelektrode, wird das Plasma außerordentlich mit Verdampfungsprodukten angereichert, es breitet sich aus, und gleichzeitig wächst auch das Volumen des kälteren Plasmamantels an. Durch diese Faktoren wachsen die Intensitätsfluktuationen an, die im konkreten Falle bedeutend die Intensitätsfluktuationen der Bezugslinien beeinflusst haben. Das ist verständlich, da die Konzentration des Bezugs-elementes die kleinste von den untersuchten Elementen ist.

Im ganzen genommen kann festgestellt werden, daß die Gleichstrombogenanregung für spektrochemische Bestimmungen im Bereich der Nebenelemente ca. von 10^{-1} bis 15% gewisse Komplikationen mit sich bringt. Da in diesem Konzentrationsbereich das Nachweisvermögen noch keine Rolle spielt, welches die Gleichstrombogenanregung gewissermaßen positiv beeinflussen kann, ist es für den untersuchten Fall nicht empfehlenswert für die Nebenelementbestimmung die Gleichstrombogenanregung anzuwenden.

Die Autoren sind Frau Ing. G. Sabolová für die außerordentlich sorgfältige Durchführung einiger Experimente zu Dank verbunden.

Literatur

1. Matherny, M. und Poláček, J., *Chem. Zvesti* **24**, 265 (1970).
2. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 407 (1971).
3. Flórián, K., Juríčková, V. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 421 (1971).
4. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 431 (1971).

5. Matherný, M. und Poláček, J., *Chem. Zvesti* **24**, 278 (1970).
6. Matherný, M., *Proc. XV. Coll. Spectrosc. Internat.*, Vol. III, S. 253. Madrid 1969.
7. Pliško, E., *Chem. Zvesti* **18**, 830 (1964).
8. Lavrin, A. und Matherný, M., *Rechenprogramm AF-LM-69*; unveröffentlichte Ergebnisse.
9. Holdt, G. und Strasheim, A., *Appl. Spectrosc.* **14**, 64 (1960).
10. Lavrin, A. und Matherný, M., *Rechenprogramm SD-LM-70*; unveröffentlichte Ergebnisse.
11. Matherný, M., *Chem. Zvesti* **24**, 112 (1970).
12. Pliško, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 1246 (1965).

Übersetzt von M. Matherný