

# Studium der Anregung von Emissionsspektren in der Mittelspannungsfunkenentladung. IV. Untersuchung der Homologie von Spektrallinienpaaren

K. FLÓRIÁN

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

Eingegangen am 23. März 1976

Es wurde die Homologie der verfolgten Spektrallinienpaare bestimmt, wobei nacheinander die einzelnen Schritte der angewendeten Testprozedur diskutiert werden. Die Bestimmung der Homologie erfolgt bei sechs Anregungsarten, die durch Abänderung der Zündungszahl pro Zeiteinheit und der Elektrodenpolarität geschaffen wurden.

The homology of the investigated spectral line pairs was determined and the individual steps of the applied testing procedure are discussed successively. The homology was determined at six types of excitation differing in the number of ignitions and the polarity of electrodes per time unit.

Работа занимается определением гомологии изучаемых пар спектральных линий. Последовательно оцениваются отдельные критерии схемы, которая была использована для определения гомологии. Оценка гомологических свойств спектральных линий проведена для линий в спектрах, полученных шестью разными типами возбуждения – менялась полярность электродов и количество вспышек в единицу времени.

Die Bestimmung der Homologie der Spektrallinienpaare ist der letzte Schritt bei der komplexen Bewertung der spektrochemischen Eigenschaften einer bestimmten Anregungsart. Die Homologiebestimmung soll die Richtigkeit der Wahl der verwendeten Spektrallinienpaare bestätigen, sowie auch die Charakteristik der einzelnen verfolgten und im konkreten Fall verglichenen Anregungsarten ergänzen.

## Theoretischer Teil

Die ursprüngliche von *Gerlach* stammende Definition der Homologie der Spektrallinienpaare [1] wurde von *Pliško* [2] präzisiert und ergänzt, indem er in die Definition die Bedingungen der „idealen“, „genügenden“ und „ungenügenden“

Homologie einführt. *Matherny* ergänzte die angeführten Definitionen um das statistische Testverfahren [3] und schlug eine komplette Testprozedur [4] zur Beurteilung der Homologie der Spektrallinienpaare vor.

Aus der in der Arbeit [2] angeführten Definition sowie auch aus dem vorgeschlagenen Testverfahren [3, 4] geht hervor, daß von einer „idealen“ Homologie nur dann die Rede sein kann, wenn mittels entsprechender statistischer Tests die Identität der Koeffiziente  $w_{\text{orth}}$ ,  $w_T$  und  $w_C$  bestätigt wird, wobei im idealsten Falle auch die Übereinstimmung des Koeffizienten  $w_T$  mit Eins bestätigt wird.

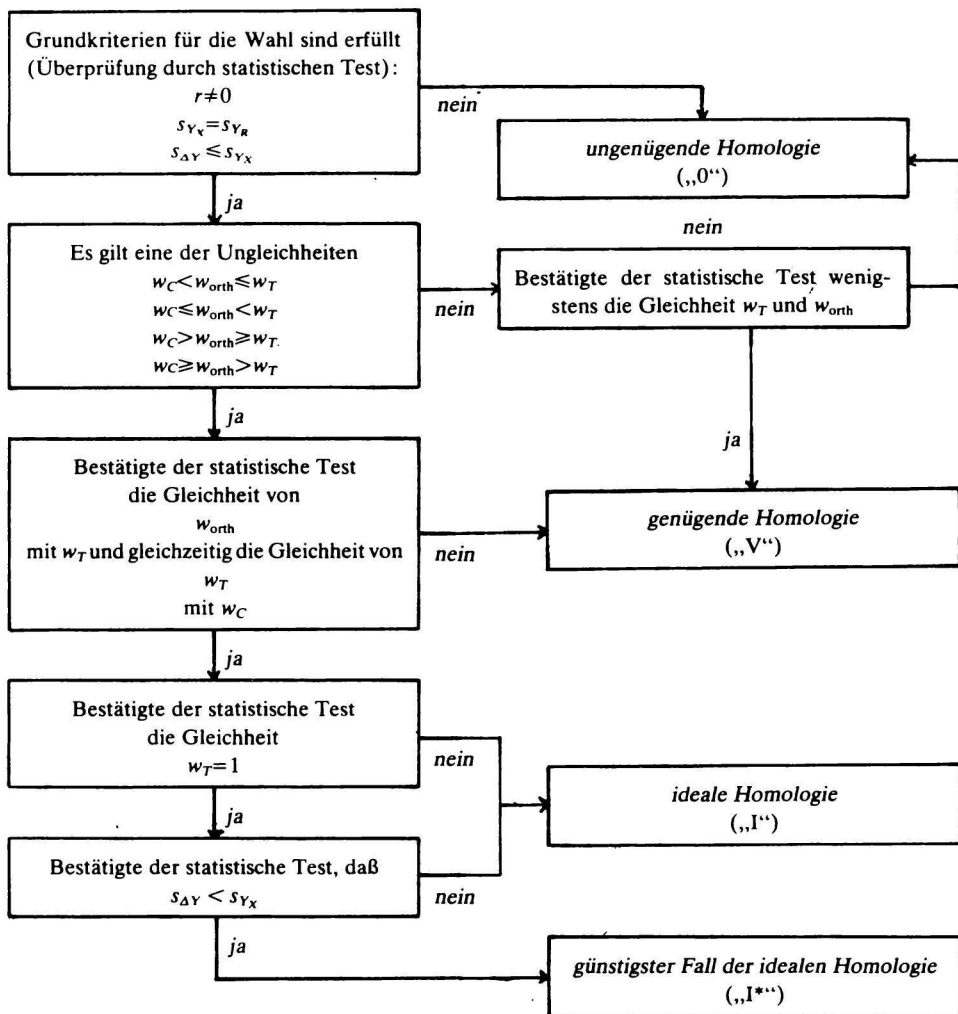
Um eine genügende Homologie handelt es sich immer dann [2—4], wenn der Wert des Koeffizienten  $w_{\text{orth}}$  zwischen den Werten der Koeffizienten  $w_T$  und  $w_C$  liegt, oder evtl. einem dieser Werte gleich ist. Im Sinne der Arbeiten [3, 5] genügt für die Bestimmung einer „genügenden“ Homologie auch die Bestätigung der Gleichheit des Koeffizienten  $w_{\text{orth}}$  mit dem Koeffizienten  $w_T$ .

Sämtliche anderen Fälle bedeuten bereits eine „ungenügende“ Homologie und sind in spektrochemischer Hinsicht unerwünscht.

In Zusammenhang mit der in der Arbeit [4] beschriebenen komplexen Testprozedur ist es notwendig, auf einige wichtigste Schritte des vorgeschlagenen Verfahrens hinzuweisen, die in den jeweiligen konkreten Fällen einigermaßen modifiziert werden können. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle folgt die Homologiebestimmung der Spektrallinienpaare erst nach einer vorhergehenden Auswahl der geeignetsten Paare, die anhand der statistischen Bewertung der Streudiagrammparameter erfolgt. Im weiteren werden dann nur noch diejenigen Spektrallinienpaare in Betracht genommen, die den in den Arbeiten [3, 7] definierten Grundkriterien der Auswahl gerecht werden. Es ist also vorauszusetzen, daß es sich um solche Spektrallinienpaare handeln wird, bei denen die Überprüfung der Gültigkeit der Ungleichheit

$$s_{\Delta Y} \leq s_{YX} \quad (1)$$

die Berechtigung der Anwendung der Methode des Bezugs-elementes bestätigt. Der nächste Schritt besteht dann im Testen der Übereinstimmung der Koeffizienten  $w_{\text{orth}}$ ,  $w_C$  und  $w_T$ , wobei nur der Koeffizient  $w_T$  ein Wert mit bekannter Standardabweichung ist. Infolgedessen ist es unmöglich, eine Übereinstimmung der Koeffizienten  $w_{\text{orth}}$  und  $w_C$  zu testen. Beim Testen der gegenseitigen Übereinstimmung der oben erwähnten drei Parameter ist es deshalb notwendig, sich immer vorher zu überzeugen, ob der Wert des Koeffizienten  $w_{\text{orth}}$  zwischen den Werten der Koeffizienten  $w_T$  und  $w_C$  liegt, denn es ist auch der Fall vorstellbar, daß der statistische Test die Übereinstimmung des Koeffizienten  $w_T$  mit dem Koeffizienten  $w_{\text{orth}}$  einerseits und mit dem Koeffizienten  $w_C$  andererseits bestätigt, wobei die Bedingung für die Anerkennung der „idealen“ Homologie, ausgedrückt durch die Gleichheit aller drei verglichenen Parameter durchaus nicht erfüllt sein muß. Das notwendige Verfahren bei der Bewertung der Homologie ist auf dem Schema 1



Schema 1

Vereinfachte Testprozedur zur Bestimmung der Homologie von Spektrallinienpaaren

veranschaulicht. In diesem Zusammenhang ist auch auf den bestimmenden Einfluß der Standardabweichung  $s_{w_T}$  auf das Resultat des statistischen Testens der Übereinstimmung der diskutierten Parameter hinzuweisen. Wenn nämlich der Wert des Parameters  $w_T$  aus sehr unterschiedlichen oder aus mit großen Fehlern behafteten  $B_X$  bzw.  $B_R$  Werten berechnet wurde, kann auch die Standardabweichung  $s_{w_T}$

unverhältnismäßig hohe Werte erreichen und infolgedessen wird die Aussage des statistischen Tests der Übereinstimmung diskutabel [6]. Aus dem angeführten Grunde wird es für das gesamte Testverfahren zu einer notwendigen Bedingung, daß sich die Werte der Richtungstangenten  $B_X$  und  $B_R$  gegenseitig nicht wesentlich unterscheiden und daß beide Werte mit genügender Genauigkeit bestimmt wurden. Die erste Voraussetzung dieser Bedingung ist ein durch den statistischen Test bestätigter linearer Charakter der entsprechenden Eichgeraden [4].

### Experimenteller Teil

Für die Bestimmung der Homologie der Spektrallinienpaare waren Angaben zur Verfügung, die bei der ursprünglichen Wahl der optimalen Spektrallinienpaare [7] anhand der Auswertung der Streudiagrammparameter gewonnen wurden. Diese mußten durch die Werte der Parameter  $w_C$  und  $w_T$  ergänzt werden. Im ersten Falle genügte dazu die Anwendung der tabellierten Angaben über die Werte der Anregungspotentiale der einzel-

Tabelle 1

Statistische Bewertung der Homologie der Spektrallinienpaare Fe/Co

Spektrallinienpaar	Zündungszahl $s^{-1}$ Polarität der Träger- elektrode	100			50		
		+	±	-	+	±	-
<u>Fe 302</u>	$w_C$	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990
<u>Co 306</u>	$w_{orth}$	1,062	0,934	0,989	1,051	1,249	0,868
	$w_T$	1,061	0,911	0,896	0,941	0,674	0,743
	$s_{w_T}$	0,221	0,141	0,203	0,137	0,114	0,103
	$l_{w_T=w_{orth}}$	+	+	+	+	-	+
	$l_{w_T=w_C}$	+	+	+	+		-
	$l_{w_T=1}$	+	+	+	+		
	$l_{\Delta Y = \Delta Y_X}$	-	-	-	-		
	<b>Homologie</b>	<b>I*</b>	<b>I*</b>	<b>I*</b>	<b>I*</b>	<b>O</b>	<b>V</b>
<u>Fe 296</u>	$w_C$	1,007	1,007	1,007	1,007	1,007	1,007
<u>Co 306</u>	$w_{orth}$	1,080	0,904	0,946	1,051	1,003	0,790
	$w_T$	1,051	1,009	0,880	0,805	0,729	0,912
	$s_{w_T}$	0,202	0,224	0,180	0,134	0,105	0,113
	$l_{w_T=w_{orth}}$	+	+	+	+	-	+
	$l_{w_T=w_C}$	+	+	+	+		+
	$l_{w_T=1}$	+	+	+	+		+
	$l_{\Delta Y = \Delta Y_X}$	-	-	-	-		-
	<b>Homologie</b>	<b>I*</b>	<b>I*</b>	<b>I*</b>	<b>I*</b>	<b>V</b>	<b>I*</b>

nen verfolgten analytischen und Bezugsspektrallinien ( $w_C = E_X/E_R$ ); im zweiten Fall war es notwendig außer den bereits bekannten Werten der Richtungstangenten der Eichgeraden  $B_X$  [9] auch die Werte der Richtungstangenten der Eichgeraden des Bezugs-elementes  $B_R$  ( $w_T = B_X/B_R$ ) zu bestimmen. Die Aufstellung der Spektrallinienpaare Co/X, wo Co das verwendete Bezugs-element und X die einzelnen analytischen Elemente: Ca, Fe und Si darstellt, erfolgte unter identischen Bedingungen wie in den Arbeiten [7—9]. Nach der Gewinnung der erforderlichen Angaben wurde das ganze Testverfahren unter Verwendung des Programms SD-LM-70 [11] für alle Spektrallinienpaare sowie auch für alle verfolgten Anregungsarten realisiert. Die berechneten Werte der einzelnen Parameter sowie auch die Ergebnisse der zugehörigen nach dem auf Schema 1 angeführten Verfahren ausgewerteten statistischen Teste sind aus den Tabellen 1 und 2 ersichtlich.

Tabelle 2

## Statistische Bewertung der Homologie der Spektrallinienpaare Si/Co

Spektrallinienpaar	Zündungszahl $s^{-1}$ Polarität der Träger- elektrode	100			50		
		+	±	-	+	±	-
<u>Si 288</u>	$w_C$	1,248	1,248	1,248	1,248	1,248	1,248
<u>Co 304</u>	$w_{orth}$	0,778	1,097	0,779	0,823	1,233	0,827
	$w_T$	0,555	0,553	0,528	0,518	0,411	0,574
	$s_{w_T}$	0,037	0,033	0,035	0,040	0,018	0,048
	$t_{w_{orth}=w_T}$	-	-	-	-	-	-
	$t_{w_C=w_T}$						
	$t_{w_T=1}$						
	$t_{\Delta Y=1Y_X}$	+	-	+	-	-	-
	<b>Homologie</b>	V	V	V	V	V	V
<u>Si 288</u>	$w_C$	1,224	1,224	1,224	1,224	1,224	1,224
<u>Co 306</u>	$w_{orth}$	1,035	1,094	0,749	1,459	X	1,116
	$w_T$	0,638	0,796	0,585	0,596	X	0,623
	$s_{w_T}$	0,042	0,045	0,044	0,060		0,062
	$t_{w_{orth}=w_T}$	-	-	-	-		-
	$t_{w_C=w_T}$						
	$t_{w_T=1}$						
	$t_{\Delta Y=1Y_X}$	-	-	+	-		-
	<b>Homologie</b>	V	V	V	O		V

Bemerkung: X — das Spektrallinienpaar wurde bereits bei der Vorwahl ausgeschlossen [7].

## Diskussion

Da die beschriebenen Wertungsverfahren der Homologie von Spektrallinienpaaren [2—4] nur die Bestimmung der Homologie solcher Paare ermöglicht, die durch zwei Atomspektrallinien gebildet sind, war es notwendig die Wertung der Homologie auf die Spektrallinienpaare Si/Co und Fe/Co zu beschränken, für welche die entsprechenden Angaben in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt sind. Es ist zu bemerken, daß die Homologiebestimmung nur für vorher ausgewählte [7] optimale Spektrallinienpaare erfolgte, die in sämtlichen Experimenten dieser Arbeitsserie verfolgt wurden [7—9]. In den Tabellen sind im Sinne der in Schema 1 beschriebenen Prozedur die Ergebnisse derjenigen Teste nicht angeführt, die im gegebenen Falle für die Bestimmung der Homologie des entsprechenden Spektrallinienpaares bereits nicht mehr gebraucht werden.

Anhand eines Vergleichs der Angaben aus den Tabellen 1 und 2 kann festgestellt werden, daß die günstigeren Ergebnisse jeweils bei den Spektrallinienpaaren Fe/Co erzielt wurden, was völlig mit den Schlußfolgerungen übereinstimmt, die bei der Vorwahl der optimalen Spektrallinienpaare gemacht wurden [7]. Der Umstand, daß bei den Spektrallinienpaaren Si/Co nur eine genügende Homologie erreicht wurde, läßt sich durch die relativ niedrigen Werte der Richtungstangenten der Eichgeraden begründen [9], infolgedessen wichen die berechneten Werte des Parameters  $w_T$  erheblich von Eins.

Im Falle der Spektrallinienpaare Fe/Co ist diese Ursache beseitigt, die Werte des Parameters  $w_T$  liegen bedeutend günstiger und infolgedessen liegt auch das Maß der bestimmten Homologie meist ideal. Allgemein kann festgestellt werden, daß die Änderung der Zündungszahl und der Elektrodenpolarität das Maß der erreichten Homologie weniger ausgeprägt beeinflusst, als wie dem bei der analogen Wertung der Bogenentladung war [10, 12], wo es möglich war den günstigsten Entladungstyp eindeutig zu definieren. Bei der diskutierten Mittelspannungsfunkentladung ist lediglich die Feststellung möglich, daß bei den Spektrallinienpaaren Fe/Co und Si/Co etwas günstigere Ergebnisse bei der Anwendung von 100 Zündungen pro Sekunde und bei der Anwendung von 50 Zündungen pro Sekunde vorzüglich bei kathodischer Polarität der Trägerelektrode erzielt werden.

## Schlußfolgerung

Abschließend kann festgestellt werden, daß zum Unterschied von den Ergebnissen, die bei einer ähnlichen komplexen Bewertung unter Anwendung der Bogenentladung verzeichnet wurden, bei der Anwendung der Mittelspannungsfunkentladung sämtliche Teilergebnisse (Wahl der optimalen Spektrallinienpaare, Verfolgung des Verdampfungsprozesses, Bestimmung des Verlaufs der Eichgeraden sowie auch die Bestimmung der Homologie der Spektrallinienpaare) zeigen,

daß bei der Anregung von MgO-Matrizen in der Mittelspannungsfunkenentladung die günstigsten Ergebnisse bei kathodischer Polarität der Trägerelektrode und bei 100, evtl. auch 50 Zündungen pro Sekunde erzielt werden.

Die angeführte Tatsache läßt sich am wahrscheinlichsten durch den Mechanismus der Zuführung der Proben in das Plasma erklären, der eingehend bei der Wertung des Verdampfungsprozesses diskutiert wurde. Zum Unterschied von der Bogenentladung, wo die größte Rolle der Verdampfung aus der Bohrung der Elektrode zukommt und wo deshalb auch die günstigsten Ergebnisse bei anodischer Polarität der Trägerelektrode und z.T. auch bei anodisch-kathodischer Polarisation, wobei die Trägerelektrode am meisten durchwärmt ist, erzielt werden, gelangt das Material bei der Funkenentladung in den Zwischenelektrodenraum vorzugsweise durch Zerstäubung des Materials vom Elektrodenscheitel. Die Zerstäubung wird einerseits durch die Schall-Schlagwelle verursacht, andererseits kann jedoch zur Abtragung des Materials in nicht geringem Maße auch die Konvektion beitragen.

Aus dem angeführten Grunde ergibt sich die Notwendigkeit, eine kontinuierliche Zufuhr der Proben in das Plasma bei der Funkenentladung zu untersuchen, wobei die Probe während der gesamten Brenndauer der Entladung in den Zwischenelektrodenraum geschüttet wird. Zu diesem Zweck scheint die Verwendung von sog. Schüttelektroden [13] am günstigsten zu sein.

*Der Autor ist Herrn Doz. M. Matherny, CSc., für viele wertvolle Bemerkungen zu Dank verbunden.*

## Literatur

1. Gerlach, W. und Schweitzer, E., *Die chemische Emissionsspektalanalyse, I. Teil: Grundlagen und Verfahren*. S. 112, Leipzig 1930.
2. Plško, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 1246 (1965).
3. Matherny, M., *Chem. Zvesti* **24**, 112 (1970).
4. Matherny, M., *Spectrosc. Lett.* **6**, 711 (1973).
5. Plško, E. und Stachová, J., unveröffentlichte Angaben.
6. Flórián, K., *Dissertation*. Archív PF UK, Bratislava 1972.
7. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **28**, 204 (1974).
8. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **28**, 306 (1974).
9. Flórián, K. und Juričková, V., *Chem. Zvesti* **31**, 45 (1977).
10. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 431 (1971).
11. Lavrin, A. und Matherny, M., unveröffentlichte Angaben.
12. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **27**, 183 (1973).
13. Czakow, J., *Chem. Anal.* **5**, 35 (1960).

Übersetzt von H. Seidel