Vergleich einiger spektrochemischer Verfahren bei der Anregung von Pulvermaterialien durch Streudiagramme. II. Vergleich der Leistungsfähigkeit der Rusanov-Methode und der Stallwood-Methode

[a]M. MATHERNY und [b]J. POLÁČEK

[a]*Institut für analytische Chemie der Hüttenmännischen Fakultät der Technischen Hochschule, Košice*

[b]*Institut für Erzforschung, Prag*

Eingegangen am 28. Mai 1970

Die Leistungsfähigkeit der, die Pulvermaterialien kontinuierlich in die Plasma einblasenden Rusanov-Methode wurde mit der Stallwood-Methode auf Grund der Parameter der Streudiagramme verglichen. Es wurden die Änderungen der Korrelation, der Linienhomologie und der Präzision verfolgt, und mit statistischen Testen geprüft.

The efficiency of the Rusanov method, in which the powder is continually injected into the plasma, has been compared with the Stallwood method by following the scatter diagrams parameters. The changes of the correlation, of the spectral line homologie and of the precision have been studied and checked with statistical tests.

Neben der direkten Anregung der nichtleitenden Pulvermaterialien in der Bohrung der Trägerelektrode wird derzeit oft auch die kontinuierliche Zufuhr der Probe in das Plasma angewendet. Leider fehlen über die Leistungsfähigkeit dieser Anregungsprozeduren verallgemeinernde kritische Wertungen. Deshalb wird in dieser Arbeit die von *Rusanov* [1] ausgearbeitete Anregungsprozedur, bei welcher die Pulverprobe von unten nach oben mit Gasstrom eingeblasen wird, untersucht. Die weitere zum Vergleich ausgewählte Methode ist die *Stallwood*-Methode [2], die eigentlich die Anregung in der Bohrung der Trägerelektrode darstellt, aber das Plasma wird durch eine tangentielle Schutzgasströmung stabilisiert. Selbstverständlich war die untersuchte Matrix die Mg-2 Probe [3], und neben den Parametern der Streudiagramme wurden auch die Richtungstangenten der analytischen Geraden untersucht.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen, optischen und Anregungsbedingungen befinden sich in Tabelle 1. Die verfolgten Spektrallinien stimmen mit den in der ersten Mitteilung dieser Arbeitsserie [3] angegebenen Linien überein, und auch die ganze statistische Bewertungsprozedur stützt sich auf dieselben Ideen [4, 5].

Die Anregungsangaben für die Stallwood-Methode [2] wurden nur in Hinsicht der Gasströmung optimiert, sonst wurden die schon für die Anregung in der Bohrung der Trägerelektrode festgelegten Parameter [3] benützt. Selbstverständlich ist diese Opti-

Tabelle 1

Experimentelle Bedingungen

A. Allgemeine und optische Angaben		
Spektrograph	Gitterspektrograph PGS-2, einfacher Durchgang, $m = 1$, $D = 7{,}36$ A mm^{-1}	
Verglichene Methoden	Rusanov-Methode, Stallwood-Methode	
Elektrodenmaterial	Graphit, VEB Elektrokarbon, Topolčany	
Trägerelektrode	—	SU-304
Gegenelektrode	SU-201,	SU-201
Verdünnungsmittel	Graphitpulver	SU-602
Elektrodenabstand	7,00 mm,	3,00 mm
B. Anregungsangaben		
Anregungsart	Wechselstromabreißbogen	
Anregungsquelle	ABR-3	
Primärspannung [V]	220	
Stromintensität [A]	11	
Zündungsperioden	4 × 10 Zündungen pro Sekunde	
Gesamtbrennzeit [s]	ca. 0,005	

mierung der Einblasungsangaben eine Funktion der angewandten Einrichtung. Da aber für die Rusanov-Methode [1] fast keine Unterlagen zur Verfügung standen, wurde diese Anregungsprozedur durch Vorexperimente optimiert. Es wurden durch Streudiagramme die optimalen Verdünnungsverhältnisse und Einblasungsgeschwindigkeiten untersucht. Für die Pulvereinblasung und auch für die Plasmastabilisierung wurden drei Gasmedien untersucht: die Einblasung mit Preßluft, mit reinem Stickstoff und mit medizinalem Argon. Die Parameter der endgültigen Prüfung der Rusanov- und Stallwood-Methoden durch Streudiagramme, samt ihrer vollkommenen statistischen Auswertung, befindet sich in den Tabellen 2 bis 9.

Diskussion

Auf Grund einer Reihe von Vorexperimenten wurde festgestellt, daß bei der Rusanov-Methode die Anwendung von schnelleren Gasströmungen als 3 l min^{-1} schon bedeutende und unbeherrschbare Änderungen der Plasmageometrie verursacht und dadurch rapid die Präzision verschlechtert. Geschwindigkeiten unterhalb der Grenze von 0,7 l min^{-1} transportieren ziemlich unregelmäßig die Pulverkörnchen in das Plasma, und dadurch verschlechtern sie die Standardabweichungen der ΔY-Werte. Eine Verdünnung 1 : 3 senkte zwar teilweise die Standardabweichungen der Bestimmung der ΔY-Werte, aber gleichzeitig stieg die Untergrundschwärzung bedeutend an, wodurch die Nachweisbarkeit der Elemente gefährdet wird. Deshalb wurde bei den Vergleichsversuchen bei den verglichenen Methoden das schon erprobte Verdünnungsverhältnis 1 : 9 beibehalten.

Vergleich der Ergebnisse der Rusanovschen und der Stallwoodschen Methode

Die Parameter der Streudiagramme (Tabelle 2, 4, 6 und 8) und ihre Testprüfungen (Tabelle 3, 5, 7 und 9), laut Literaturangaben [5], sind für die vier untersuchten Elemente getrennt zusammengestellt, wobei auch der Einfluß der Gasatmosphäre zu untersuchen ist.

Tabelle 2

Vergleich der Parameter der Streudiagramme
Analytisches Linienpaar Al 308,22/Co 304,40

Wertungs-parameter	Rusanov-Methode			Stallwood-Methode		
	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen
r	0,97	0,97	0,91	0,85	0,94	0,93
s_{Y_x}	0,086	0,143	0,036	0,061	0,092	0,105
s_{Y_r}	0,105	0,118	0,045	0,047	0,094	0,092
$s_{\Delta Y}$	0,030	0,041	0,019	0,033	0,031	0,038
$w_x \pm s_{w_x}$	1,18 ±0,05	0,80 ±0,04	1,13 ±0,12	0,65 ±0,07	0,96 ±0,06	0,82 ±0,06
$w_r \pm s_{w_r}$	0,80 ±0,04	1,18 ±0,06	0,74 ±0,08	1,11 ±0,12	0,93 ±0,06	1,06 ±0,08
w_C	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
w_{orth}	0,82	1,22	0,79	1,38	0,98	1,14
$w_T \pm s_{w_T}$	0,83 ±0,13	0,90 ±0,12	1,27 ±0,24	1,19 ±0,20	0,99 ±0,17	1,15 ±0,23
$B_x \pm s_{B_x}$	0,68 ±0,08	0,73 ±0,06	0,90 ±0,11	0,68 ±0,09	0,70 ±0,09	0,68 ±0,09
s_C/C [%]	±10,15	±12,92	±4,85	±11,15	±10,20	±12,85

Tabelle 3

Testprüfungen der Parameter der Streudiagramme
Analytisches Linienpaar Al 308,22/Co 304,40

Wertungs-parameter	Rusanov-Methode			Stallwood-Methode		
	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen
$t_{r=0}$ $S = 99{,}9\%$	−	−	−	−	−	−
$t_{s_{Yx}=s_{Yr}}$ $S = 99\%$	−	+	+	+	+	+
$t_{s_{Yx}=s\Delta_Y}$ $S = 99\%$	− $s\Delta_Y < s_{Yx}$	− $s\Delta_Y < s_{Yx}$	− $s\Delta_Y < s_{Yx}$	+	− $s\Delta_Y < s_{Yx}$	− $s\Delta_Y < s_{Yx}$
$t_{w_T=1}$ $S = 95\%$	+	+	+	+	+	+
$t_{w_T=w_{orth}}$ $S = 95\%$	+	+	+	+	+	+
$t_{w_T=w_C}$ $S = 95\%$	+	+	+	+	+	+
$t_{w_x=w_r}$ $S = 99\%$	− $w_x > w_r$	− $w_x < w_r$	− $w_x > w_r$	− $w_x < w_r$	+	+

Tabelle 4

Vergleich der Parameter der Streudiagramme
Analytisches Linienpaar Ca 317,93/Co 304,40

Wertungs-parameter	Rusanov-Methode			Stallwood-Methode		
	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen
r	0,89	0,92	0,58	0,58	0,46	0,35
s_{Y_x}	0,109	0,129	0,049	0,043	0,099	0,134
s_{Y_r}	0,105	0,118	0,045	0,047	0,094	0,092
$s_{\Delta Y}$	0,050	0,051	0,043	0,041	0,116	0,133
$w_x \pm s_{w_x}$	0,86 ±0,08	0,84 ±0,07	0,54 ±0,07	0,63 ±0,15	0,44 ±0,14	0,24 ±0,12
$w_r \pm s_{w_r}$	0,93 ±0,09	1,00 ±0,09	0,62 ±0,20	0,53 ±0,13	0,49 ±0,17	0,51 ±0,26
w_{orth}	1,04	1,10	1,13	0,87	1,11	2,56
$w_T \pm s_{w_T}$	1,20 ±0,19	1,21 ±0,18	1,13 ±0,14	2,28 ±0,36	1,94 ±0,37	2,03 ±0,38
$B_x \pm s_{B_x}$	0,98 ±0,11	0,98 ±0,11	0,80 ±0,15	1,30 ±0,15	1,38 ±0,21	1,20 ±0,13
s_C/C [%]	±11,73	±11,98	±12,37	±7,25	±24,05	±25,45

Tabelle 5

Testprüfungen der Parameter der Streudiagramme
Analytisches Linienpaar Ca 317,93/Co 304,40

Testprüfung	Rusanov-Methode			Stallwood-Methode		
	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen
$t_{r=0}$ $S = 99{,}9\%$	—	—	—	—	—	—
$t_{s_{Yx}=s_{Yr}}$ $S = 99\%$	+	+	+	+	+	+
$t_{s_{Yx}=s\Delta_Y}$ $S = 99\%$	+	+	+	+	+	+
$t_{w_T=1}$ $S = 95\%$	+	+	+	— $w_T > 1$	— $w_T > 1$	— $w_T > 1$
$t_{w_T=w_{orth}}$ $S = 95\%$	+	+	+	— $w_T > w_{orth}$	— $w_T > w_{orth}$	+
$t_{w_x=w_r}$ $S = 99\%$	+	+	+	+	+	+

Tabelle 6

Vergleich der Parameter der Streudiagramme
Analytisches Linienpaar Fe 275,50/Co 304,40

Wertungs-parameter	Rusanov-Methode			Stallwood-Methode		
	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen
r	0,97	0,95	0,75	0,57	0,16	0,52
s_Y	0,077	0,103	0,044	0,039	0,050	0,120
s_{Y_r}	0,105	0,118	0,045	0,047	0,094	0,092
$s_{\Delta Y}$	0,036	0,039	0,032	0,040	0,099	0,108
$w_x \pm s_{w_x}$	1,32 ±0,06	1,08 ±0,07	0,77 ±0,16	0,70 ±0,17	0,29 ±0,32	0,39 ±0,12
$w_r \pm s_{w_r}$	0,71 ±0,03	0,83 ±0,06	0,72 ±0,15	0,47 ±0,12	0,08 ±0,09	0,68 ±0,21
w_C	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13
w_{orth}	0,73	0,87	0,95	0,72	0,12	1,66
$w_T \pm s_{w_T}$	0,88 ±0,14	1,03 ±0,15	1,27 ±0,20	1,04 ±0,18	1,04 ±0,14	1,08 ±0,20
$B_x \pm s_{B_x}$	0,72 ±0,08	0,83 ±0,09	0,90 ±0,07	0,59 ±0,08	0,74 ±0,05	0,64 ±0,07
s_C/C [%]	±11,50	±8,59	±8,16	±15,60	±30,60	±38,80

Tabelle 7

Testprüfungen der Parameter der Streudiagramme
Analytisches Linienpaar Fe 275,50/Co 304,40

Testprüfung	Rusanov-Methode			Stallwood-Methode		
	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen
$t_{r=0}$ $S = 99{,}9\%$	−	−	−	−	+	+
$t_{s_{Yx}=s_{Yr}}$ $S = 99\%$	+	+	+	+	+	+
$t_{s_{Yx}=s\Delta_Y}$ $S = 99\%$	— $s\Delta_Y < s_{Yx}$	— $s\Delta_Y < s_{Yx}$	+	+	+	+
$t_{w_T=1}$ $S = 95\%$	+	+	+	+	+	+
$t_{w_T=w_{orth}}$ $S = 95\%$	+	+	+	+	— $w_T > w_{orth}$	— $w_T < w_{orth}$
$t_{w_T=w_C}$ $S = 95\%$	+	+	+	+	+	+
$t_{w_x=w_r}$ $S = 99\%$	— $w_x > w_r$	— $w_x > w_r$	+	+	+	+

Tabelle 8

Vergleich der Parameter der Streudiagramme
Analytisches Linienpaar Si 288,16/Co 304,40

Wertungs-parameter	Rusanov-Methode			Stallwood-Methode		
	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen
r	0,98	0,98	0,69	0,48	0,83	0,87
s_{Y_x}	0,117	0,114	0,054	0,178	0,051	0,088
s_{Y_r}	0,105	0,118	0,045	0,047	0,094	0,092
$s_{\Delta Y}$	0,025	0,026	0,041	0,075	0,059	0,046
$w_x \pm s_{w_x}$	0,88 ± 0,03	1,01 ±0,04	0,57 ±0,14	0,13 ±0,04	1,54 ±0,18	0,92 ±0,10
$w_r \pm s_{w_r}$	1,09 ±0,04	0,95 ±0,04	0,82 ±0,20	1,82 ±0,058	0,45 ±0,05	0,83 ±0,09
w_C	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
w_{orth}	1,12	0,97	1,31	7,56	0,49	0,95
$w_T \pm s_{w_T}$	0,92 ±0,13	0,89 ±0,12	1,49 ±0,28	1,21 ±0,19	0,90 ±0,12	1,10 ±0,20
$B_x \pm s_{B_x}$	0,75 ±0,07	0,72 ±0,07	1,06 ±0,13	0,69 ±0,08	0,64 ±0,05	0,65 ±0,06
s_C/C [%]	±7,68	±8,30	±8,91	±27,10	±19,67	±16,30

Tabelle 9

Testprüfungen der Parameter der Streudiagramme
Analytisches Linienpaar Si 288,16/Co 304,40

Testprüfung	Rusanov-Methode			Stallwood-Methode		
	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen	Luftblasen	Stickstoffblasen	Argonblasen
$t_{r=0}$ $S = 99{,}9\%$	−	−	−	+	−	−
$t_{s_{Yx}=s_{Yr}}$ $S = 99\%$	+	+	+	− $s_{Yx} > s_{Yr}$	+	+
$t_{s_{Yx}=s\Delta_Y}$ $S = 99\%$	− $s\Delta_Y < s_{Yx}$	− $s\Delta_Y < s_{Yx}$	+	+	+	+
$t_{w_T=1}$ $S = 95\%$	+	+	+	+	+	+
$t_{w_T=w_{orth}}$ $S = 95\%$	+	+	+	− $w_T < w_{orth}$	− $w_T > w_{orth}$	+
$t_{w_T=w_C}$ $S = 95\%$	− $w_T < w_C$	− $w_T < w_C$	+	+	− $w_T < w_C$	+
$t_{w_x=w_r}$ $S = 99\%$	− $w_x < w_r$	+	+	− $w_x < w_r$	− $w_x < w_r$	+

Aus den Tabellen 2 bis 9 ist ersichtlich, daß bei der Rusanov-Methode die Korrelationskoeffizienten niemals mit Null übereinstimmen, das heißt, daß zwischen den Linienpaaren, unter den angegebenen Anregungsbedingungen, die lineare stochastische Abhängigkeit ungestört ist. Die Stallwood-Methode hat aber solche Ergebnisse nicht erreicht. Bei den Fe/Co- und Ca/Co-Linienpaaren für Stickstoff- und Argonatmosphäre, und bei dem Si/Co-Linienpaar in Preßluftatmosphäre wurde die signifikante Übereinstimmung der Werte der Korrelationskoeffiziente mit Null nachgewiesen. In diesen Fällen ist es nicht möglich den untersuchten Linienpaaren eine stochastische Abhängigkeit zuzuschreiben.

Bei Al/Co- und Ca/Co-Linienpaaren wurde in allen Fällen und bei Fe/Co- und Si/Co-Linienpaaren in überwiegender Mehrheit der Fälle eine signifikante Übereinstimmung der Standardabweichungen s_{Y_x} mit s_{Y_r} und der Werte der Regressionskoeffizienten w_x mit w_r erreicht. Das beweist, daß bei gegebenen Anregungsbedingungen die Streuung der Y_x- und Y_r-Werte einen ähnlichen Charakter aufweist. Die Testprüfung der Übereinstimmung der s_{Y_x}-Werte mit den $s_{\Delta Y}$-Werten liefert bei der Rusanov-Methode für das Al/Co-Linienpaar in allen drei Gasatmosphären, für die Fe/Co- und Si/Co-Linienpaare in Luft- und Stickstoffatmosphäre negative Aussagen. Diese beweisen, daß das Bezugselement die Standardabweichungen der $s_{\Delta Y}$-Werte signifikant verbessert hat. In allen weiteren Fällen konnte das Bezugselement die $s_{\Delta Y}$-Werte nicht signifikant beeinflussen und senken. Bei der Stallwood--Methode, mit Ausnahme des Al/Co-Linienpaares, wurde bei der Anregung in Stickstoff- und Argonatmosphäre in überwiegender Mehrheit der Kombinationen eine signifikante Gleichheit der s_{Y_x}-Werte mit den $s_{\Delta Y}$-Werten erreicht.

Die Prüfung der Homologie hat für die Rusanov-Methode prägnant günstigere Resultate geliefert als für die Stallwood-Methode. Für das Al/Co-Linienpaar, welches allgemein die günstigste Linienkombination darstellt, wurde in allen untersuchten Fällen die ideale Homologiebedingung [4, 5] erfüllt, und der w_T-Wert war auch in allen Fällen signifikant gleich Eins. Dagegen bei der Anregung nach Stallwood erfüllt das Fe/Co-Linienpaar nur bei Luftblasen und das Si/Co-Linienpaar bei Argonblasen die ideale Homologiebedingung. In allen weiteren Fällen wurden typische nichtausreichende Homologiebedingungen gefunden. Für das Ca/Co-Linienpaar, wo eine Homologieprüfung nach *Plško* [4] wegen dem Ionencharakter der Ca-Linie nicht möglich ist, wurde nur die Übereinstimmung der w_T-Werte mit den w_{orth}-Werten und mit Eins geprüft. Diese Prüfung hat eindeutig erwiesen, daß sich bei der Rusanov-Methode die w_T- und w_{orth}-Werte gleichen und gleichzeitig der w_T-Wert signifikant mit Eins übereinstimmt. Bei der Stallwood-Methode waren die w_T-Werte signifikant kleiner als Eins und bei Luft- und Stickstoffblasen war der w_T-Wert signifikant größer als Eins. Dieses Ergebnis ist durch die bedeutenden Unterschiede zwischen den B_x- und den B_r-Werten erklärlich.

Schlußfolgerung

Die Endergebnisse der statistischen Prüfung der Parameter der Streudiagramme für die Rusanov- und Stallwood-Methode zeigen ganz überzeugend, daß die Resultate der Rusanov-Methode die günstigsten sind, unabhängig davon ob man mit Luft, Stickstoff oder Argon die Probe in das Plasma einbläst. Die relative Standardabweichung der Konzentrationsbestimmung, die durch das Glied s_C/C ausgedrückt ist, liegt immer unterhalb der im voraus gewählten Grenze von $\pm$ 20%. Im Durchschnitt schwankt dieser Wert bei der Rusanov-Methode um $\pm$ 9%, dagegen bei der Stallwood-Methode um $\pm$ 20%.

Der Einfluß der drei verfolgten Gasatmosphären auf die Wertungsparameter war bei der Rusanov-Methode unbedeutend, dagegen hat bei der Stallwood-Methode die Stickstoff- und Argonatmosphäre bei Ca/Co- und Fe/Co-Linienpaaren eine ganz deutliche Verschlechterung der relativen Standardabweichungen der Konzentrationsbestimmung zur Folge.

Zum Schluß kann festgelegt werden, daß die Rusanov-Methode für die Anregung und spektrochemische analytische Bestimmung der Nebenkomponente der MgO--Matrixen, unter den angegebenen Anregungsbedingungen geeigneter ist als die Stallwood-Methode.

Literatur

1. Rusanov A. K., *Spectrochim. Acta* ***10***, 104 (1958).
2. Stallwood B. J., *J. Opt. Soc. Amer.* ***44***, 171 (1954).
3. Matherny M., Poláček J., *Chem. Zvesti* ***24***, 265 (1970).
4. Plško E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* ***30***, 1246 (1965).
5. Matherny M., *Chem. Zvesti* ***24***, 112 (1970).

Übersetzt von M. Matherny