

**Studium des Einflusses von elektrischen Parametern
des Wechselstromabreißbogens auf den Anregungsprozeß
bei Atomemissionsspektren. IV.*
Homologieuntersuchungen an Spektrallinienpaaren
in Abhängigkeit von der Elektrodenpolarität
und der Zündungszahl**

K. FLÓRIÁN und M. MATHERNY

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

Eingegangen am 27. Dezember 1970

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß der Trägerelektrodenpolarität und der Zündungszahlreduzierung bei der Wechselstromabreißbogenanregung auf die Homologiebildung bei Spektrallinienpaaren untersucht. Die Homologie wurde mit Hilfe einer umgeformten statistischen Streudiagrammauswertung bestimmt.

In the present study the influence of the polarity of the carrier electrode and of the reduction of pulses of an intermittent A.C. arc on the homology of spectral lines are discussed. The homology was determined by a modified statistical evaluation of the scatter diagrams.

Die experimentelle Homologiebestimmung an ausgewählten Spektrallinienpaaren, welche bei der quantitativen spektrochemischen Bestimmung von Elementen verwendet werden sollen, ist die Grundforderung sowohl für die Beurteilung der richtigen Wahl wie auch für das gesamte vorgeschlagene analytische Verfahren. Da das Maß der erreichten Homologie außer durch einige Atomcharakteristiken auch durch den eigentlichen Anregungsprozeß bedingt wird [1], erklären sich hiedurch einige positive wie auch negative Einflüsse, welche die Anregung auf das gesamte spektrochemische Verhalten der Elemente ausübt. Die Bestimmung des Maßes der Homologieveränderungen in Abhängigkeit von der Polarität der Trägerelektrode und von der Herabsetzung der Zündungszahl pro Zeiteinheit verdeutlicht weitere Optimierungsmöglichkeiten der spektrochemischen Analyse durch eine geeignete Wahl einiger Parameter der Wechselstrombogenanregung.

Die Homologiebestimmung erfolgt anhand der Bestimmung der Streudiagrammparameter [2–4] und durch weiteres statistisches Testen dieser Parameter [5]. Eine Gruppe konkret benützter Tests befindet sich in Tabelle 1, in welcher gleichzeitig die notwendigen Bedingungen einer idealen, ausreichenden und nicht ausreichenden Homologie definiert werden. Die Bedingungen einer idealen Homologie sind erfüllt, wenn der Wert des Korrelationskoeffizienten signifikant von Null

* Vorgetragen am IV. Tschechoslowakischen Spektroskopischen Kongreß in Štrbské Pleso, Hohe Tatra, September 1970.

Tabelle 1

Aufzählung der Testergebnisse die für die einzelnen Homologietypen erfüllt sein müssen

Testart	Homologie		
	„ideal“	ausreichend	ungenügend
$t_r = 0$	—	—	— oder +
$t_{s_{Y_x} = s_{Y_r}}$	+	+ oder —	—
$t_{w_x = w_r}$	+ oder —	+ oder —	—
$t_{w_T = w_{orth}}$	+	+ oder —	—
$t_{w_T = w_c}$	+	—	—
$t_{s_{Y_x} = s_{AY}}$	— oder +	+	+
$t_{w_T = 1}$	+ oder —	+ oder —	—

abweicht. Die s_{Y_x} - und s_{Y_r} -Werte müssen eine signifikante Übereinstimmung aufweisen und nach Möglichkeit muß diese Übereinstimmung auch für die w_x - und w_r -Werte zutreffen. Der Wert des orthogonalen Regressionskoeffizienten und des Koeffizienten w_c muß signifikant mit dem Werte des Koeffizienten w_T übereinstimmen. Wenn der Wert w_T gleichzeitig signifikant mit Eins übereinstimmt, und wenn es sich bestätigt, daß der s_{AY} -Wert signifikant kleiner als s_{Y_x} ist, sind nicht nur die Bedingungen einer idealen Homologie erfüllt, sondern es ist auch die Gewähr gegeben, daß das benützte Bezugselement bedeutend die Präzision der analytischen Bestimmung verbessert.

Eine ausreichende Homologie stellen Testkombinationen dar, welche beim Testen der Übereinstimmung der Y_x - und Y_r -Werte und der w_T - und w_c -Werte sowohl positive wie auch negative Testergebnisse zulassen.

Eine ungenügende Homologie ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß der Wert des orthogonalen Regressionskoeffizienten nach statistischer Bestätigung außerhalb der Spannweite der w_T - und w_c -Werte liegt.

Experimenteller Teil*

Die allgemeinen, optischen und Anregungsbedingungen sind identisch mit den in den früheren Arbeiten angegebenen Bedingungen [6–8]. Als Probe wurde wiederum Sintermagnetit verwendet. Die Proben wurden bei allen sieben gewählten Anregungstypen [6] analysiert. Pro Versuchsserie wurden 50 Expositionen gemacht, von denen man nach der Auswertung die entsprechenden Y_x - und Y_r -Werte erhielt. Die untersuchten Spektrallinien, ihre Parameter laut Literaturangaben [9, 10], ergänzt um die experimentell festgestellten Werte der Richtungstangenten der analytischen Geraden B zeigt Tabelle 2. Die experimentell gewonnenen Y_x - und Y_r -Werte, die Anregungsspannungen E_x und E_r , sowie auch die errechneten Parameter B_x und B_r und deren Standardabweichungen

* Die im Text benützten Symbole sind identisch mit denen in der Arbeit [5] benützten Symbolen.

Tabelle 2

Verwendete Spektrallinien und deren Parameter

Element	Wellenlänge λ [nm]	Anregungs- spannung [eV]	Richtungstangente													
			1		2		3		4		5		6		7	
			a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
<i>Analytische Linien</i>										B_x						
Al I	308,22	4,02	0,75	0,71	0,88	0,86	0,72	0,74	0,79	0,76	0,94	0,90	0,89	0,93	0,78	0,85
Ca II	315,89	7,05	1,11	1,14	1,18	1,15	1,10	1,12	1,14	1,19	0,98	0,99	0,93	0,93	1,04	1,06
Fe I	272,09	4,61	0,72	0,75	0,61	0,61	0,54	0,56	0,78	0,76	0,28	0,22	0,49	0,44	0,62	0,73
Fe I	281,33	5,32	1,05	1,07	1,28	1,26	0,96	0,95	1,16	1,12	0,86	0,80	0,84	0,79	0,87	0,97
Fe I	302,05	4,19	0,78	0,80	0,58	0,57	0,41	0,41	0,87	0,84	0,28	0,23	0,37	0,32	0,50	0,66
Si I	250,69	4,95	1,08	1,05	1,28	1,26	0,98	0,98	1,10	1,06	0,87	0,69	1,02	1,12	0,87	0,88
Si I	251,61	4,95	1,00	0,95	0,99	0,97	0,81	0,80	0,82	0,78	0,63	0,65	0,84	0,89	0,85	0,86
Si I	288,16	5,08	0,90	0,92	1,10	1,09	1,11	1,07	0,98	0,94	0,89	0,91	0,95	1,01	0,88	0,92
<i>Bezugslinien</i>										B_r						
Co I	304,40	4,07	0,86		0,81		0,81		1,05		0,62		0,68		0,71	
Co I	306,18	4,15	0,87		0,85		0,98		1,05		0,74		0,82		1,02	

Bemerkung: 1. Polarität der Trägerelektrode (\pm), Zündungszahl 100 s⁻¹; 2. Polarität der Trägerelektrode (\pm), Zündungszahl 50 s⁻¹; 3. Polarität der Trägerelektrode \ominus , Zündungszahl 50 s⁻¹; 4. Polarität der Trägerelektrode \oplus , Zündungszahl 50 s⁻¹; 5. Polarität der Trägerelektrode (\pm), Zündungszahl 25 s⁻¹; 6. Polarität der Trägerelektrode \ominus , Zündungszahl 25 s⁻¹; 7. Polarität der Trägerelektrode \oplus , Zündungszahl 25 s⁻¹. a) Linienpaar X/Co 304; b) Linienpaar X/Co 306.

Tabelle 3

Ergebnisse der Testprüfungen für Si/Co-Linienpaare

Polarität der Trägerelektrode	(±)	(±)	(±)	⊖	⊕	⊖	⊕	Analytisches Linienpaar
Zündungszahl [s ⁻¹]	100	50	25	50	50	25	25	
$t_r = 0$ $S = 99,9$ [%]				⊖				Si 250/Co 304
								Si 250/Co 306
								Si 251/Co 304
								Si 251/Co 306
								Si 288/Co 304 Si 288/Co 306
$t_{s_{y_x}} = s_{y_r}$ $S = 99$ [%]		+	+	+	+	+	-	Si 250/Co 304
		+	+	+	+	+	+	Si 250/Co 306
		+	+	+	+	+	-	Si 251/Co 304
		+	+	+	+	+	+	Si 251/Co 306
		+	+	+	+	+	+	Si 288/Co 304 Si 288/Co 306
$t_{w_x} = w_r$ $S = 99$ [%]		+	-	+	-	-	+	Si 250/Co 304
		+	-	-	-	-	+	Si 250/Co 306
		+	-	+	-	-	+	Si 251/Co 304
		+	-	+	-	-	+	Si 251/Co 306
		+	-	-	-	-	+	Si 288/Co 304 Si 288/Co 306
$t_{w_T} = w_{orth}$ $S = 95$ [%]		+	-	-	-	-	-	Si 250/Co 304
		+	-	-	-	-	+	Si 250/Co 306
		+	-	+	-	+	-	Si 251/Co 304
		-	-	-	+	+	+	Si 251/Co 306
		+	-	-	+	+	+	Si 288/Co 304 Si 288/Co 306
$t_{w_T} = w_C$ $S = 95$ [%]		+	-	+	+	-	+	Si 250/Co 304
		+	-	-	+	-	+	Si 250/Co 306
		+	+	-	-	-	+	Si 251/Co 304
		+	+	-	-	-	+	Si 251/Co 306
		+	+	-	+	-	+	Si 288/Co 304 Si 288/Co 306
$t_{w_T} = 1$ $S = 95$ [%]		-	-	-	+	+	+	Si 250/Co 304
		-	-	+	+	+	+	Si 250/Co 306
		+	-	+	+	-	+	Si 251/Co 304
		+	+	+	+	-	+	Si 251/Co 306
		+	-	-	-	+	+	Si 288/Co 304 Si 288/Co 306

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Polarität der Trägerelektrode	(±)	(±)	(±)	⊖	⊕	⊖	⊕	Analytisches Linienpaar	
Zündungszahl [s ⁻¹]	100	50	25	50	50	25	25		
<i>Homologie</i>	A	0	0	0	0	0	0	Si 250/Co 304	
I . . . „ideal“	A	0	0	0	0	0	A	Si 250/Co 306	
A . . . ausreichend	I	0	A	0	A	0	0	Si 251/Co 304	
0 . . . ungenügend	0	0	A	A	A	I	A	Si 251/Co 306	
	I	0	0	A	A	A	0	Si 288/Co 304	
	I	0	0	I	A	A	0	Si 288/Co 306	
		+	+	+	+	-	-	+	Si 250/Co 304
		+	+	+	+	-	+	-	Si 250/Co 306
$t_{s_{Y_x}} = s_{s_{AY}}$		+	+	+	+	+	-	+	Si 251/Co 304
$S = 99$ [%]		+	+	+	+	+	+	-	Si 251/Co 306
		+	+	+	-	-	-	+	Si 288/Co 304
		+	+	+	+	-	+	-	Si 288/Co 306
		9,12	9,81	10,10	17,45	20,05	10,91	91,89	Si 250/Co 304
		10,55	11,12	16,76	16,11	21,67	12,11	28,80	Si 250/Co 306
		11,78	14,56	18,09	21,59	59,88	13,56	94,22	Si 251/Co 304
s_C/C [%]		13,69	16,06	22,10	19,82	64,55	15,88	20,89	Si 251/Co 306
		9,77	12,18	10,22	14,38	16,06	14,92	95,37	Si 288/Co 304
		10,12	13,50	12,73	20,90	18,32	15,74	29,54	Si 288/Co 306

s_{B_x} und s_{B_r} dienten als Eingangsangaben für die Berechnung der Streudiagrammparameter nach dem Rechenprogramm SD-LM-70 [11]. Dieses Programm gestattet außer der Berechnung der Streudiagrammparameter auch die Durchführung einer Serie geeigneter gewählter Teste, mit Hilfe deren die Homologie von Spektrallinienpaaren beurteilt werden kann [5].

Diskussion

Die Ergebnisse der statistischen Homologiebewertung der durch Kombinieren von drei Si-Linien und zwei Co-Bezugslinien gebildeten Spektrallinienpaare befinden sich in Tabelle 3. Die höchsten Werte des Korrelationskoeffizienten wurden bei ⊕ Polarität der Trägerelektrode und 50 Zündungen pro Sekunde erzielt. Die günstigsten s_C/C -Werte resultieren bei (±) Polarität und 100 Zündungen pro Sekunde. In allen untersuchten Fällen bestätigte der statistische Test (Tabelle 3), daß der Korrelationskoeffizient signifikant von Null abweicht. Außerdem mit Ausnahme der Anwendung von ⊕ Polarität der Trägerelektrode und 25 Zündungen pro Sekunde wurde eine Übereinstimmung der Standardabweichungen s_{Y_x} und s_{Y_r} für die Paare Si 250/Co 304 und Si 251/Co 304 gefunden, wodurch die Identität des Streuungscharakters der Werte von Y_x und Y_r bestätigt wurde.

Bei (±) Polarität und 100 Zündungen pro Sekunde, sowie ⊖ Polarität und 25 Zündungen pro Sekunde ist auch die Bedingung einer Übereinstimmung der w_x - und w_r -Werte erfüllt. Diese Bedingung ist bei den weiteren

Tabelle 4

Ergebnisse der Testprüfungen für Fe/Co-Linienpaare

Polarität der Trägerelektrode	(±)	(±)	(±)	⊖	⊕	⊖	⊕	Analytisches Linienpaar
Zündungszahl [s ⁻¹]	100	50	25	50	50	25	25	
$t_r = 0$ $S = 99,9$ [%]				⊖				Fe 272/Co 304
								Fe 272/Co 306
								Fe 281/Co 304
								Fe 281/Co 306
								Fe 302/Co 304
								Fe 302/Co 306
$t_{s_{Yx}} = s_{Yr}$ $S = 99$ [%]		+	+	+	+	+	-	Fe 272/Co 304
			+	+	+	+	+	Fe 272/Co 306
			+	+	+	+	+	Fe 281/Co 304
			+	+	+	+	+	Fe 281/Co 306
			+	+	+	+	+	Fe 302/Co 304
			+	+	+	+	+	Fe 302/Co 306
$t_{w_x} = w_r$ $S = 99$ [%]		+	-	+	+	-	-	Fe 272/Co 304
			-	+	+	-	-	Fe 272/Co 306
			+	+	-	-	+	Fe 281/Co 304
			+	+	-	+	-	Fe 281/Co 306
			+	+	+	+	-	Fe 302/Co 304
			+	+	-	+	+	Fe 302/Co 306
$t_{w_T} = w_{orth}$ $S = 95$ [%]		+	+	-	-	+	-	Fe 272/Co 304
			+	-	-	+	+	Fe 272/Co 306
			+	-	+	+	+	Fe 281/Co 304
			-	-	+	+	+	Fe 281/Co 306
			+	-	-	-	+	Fe 302/Co 304
			+	-	-	-	+	Fe 302/Co 306
$t_{w_T} = w_C$ $S = 95$ [%]		-	-	-	+	-	+	Fe 272/Co 304
			-	-	-	-	-	Fe 272/Co 306
			+	+	+	-	+	Fe 281/Co 304
			+	+	+	+	-	Fe 281/Co 306
			+	-	-	-	-	Fe 302/Co 304
			+	-	-	-	-	Fe 302/Co 306
$t_{w_T} = 1$ $S = 95$ [%]		+	+	-	-	-	+	Fe 272/Co 304
			-	-	-	-	-	Fe 272/Co 306
			+	+	+	+	+	Fe 281/Co 304
			-	-	+	+	+	Fe 281/Co 306
			+	-	-	-	-	Fe 302/Co 304
			+	-	-	+	-	Fe 302/Co 306

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Polarität der Trägerelektrode	(±)	(±)	(±)	⊖	⊕	⊖	⊕	Analytisches Linienpaar
Zündungszahl [s ⁻¹]	100	50	25	50	50	25	25	
<i>Homologie</i>	A	A	A	A	A	A	0	Fe 272/Co 304
I . . . „ideal“	A	A	A	A	A	0	A	Fe 272/Co 306
A . . . ausreichend	I	0	I	0	A	I	I	Fe 281/Co 304
0 . . . ungenügend	0	0	I	0	A	I	A	Fe 281/Co 306
	I	A	A	A	A	0	A	Fe 302/Co 304
	I	A	A	0	A	0	A	Fe 302/Co 306
	—	+	—	—	—	—	+	Fe 272/Co 304
$t_{s_{Yx}} = s_{\Delta Y}$	+	+	+	—	—	—	—	Fe 272/Co 306
$S = 99$ [%]	+	+	—	—	—	—	—	Fe 281/Co 304
	+	+	—	—	—	—	—	Fe 281/Co 306
	—	+	—	—	—	—	—	Fe 302/Co 304
	+	+	+	+	—	+	—	Fe 302/Co 306
	9,39	18,79	27,48	23,63	19,14	12,76	128,80	Fe 272/Co 304
	10,38	21,43	48,89	20,88	20,58	18,33	22,93	Fe 272/Co 306
s_C/C [%]	8,56	10,21	7,22	20,24	11,08	8,97	12,46	Fe 281/Co 304
	8,90	11,55	10,22	23,63	11,80	9,76	16,21	Fe 281/Co 306
	10,27	20,63	25,50	42,47	8,59	32,53	28,52	Fe 302/Co 304
	10,69	30,39	40,02	34,57	11,21	43,73	25,67	Fe 302/Co 306

Typen der Anregungsbedingungen nur vereinzelt oder überhaupt nicht erfüllt. Die Testergebnisse (Tabelle 3) der Homologiebestimmung deuten an, daß eine „ideale“ Homologie für alle untersuchte Paare bei keinem der Anregungstypen zu erreichen ist. Die günstigsten Ergebnisse bringt (±) Polarität und 100 Zündungen, die ungünstigsten (±) Polarität und 50 Zündungen pro Sekunde. Aber bei keinem der Anregungstypen ist eindeutig die Bedingung eines positiven Einflusses der Methode des Bezugslements erfüllt [5]. Diese Bedingung ist im Falle der Si-Linien (Tabelle 3) nur vereinzelt bei einigen Anregungsvarianten und nur für einige Paare erfüllt. Das aber nur deshalb, weil in diesen Fällen die Standardabweichung der Bestimmung der Y_x -Werte unangemessen anstieg. Die ungünstigsten Ergebnisse, von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, bringt die Anregung bei ⊕ Polarität und 25 Zündungen pro Sekunde, wo keines der untersuchten Paare eine bessere relative Präzision als ±20% aufweist.

Die statistischen Wertungsergebnisse der aus drei analytischen Fe-Linien und zwei Co-Bezugslinien gebildeten Linienpaare zeigt die Tabelle 4. Die im Falle der Fe/Co-Linienkombination erzielten Ergebnisse sind weitaus günstiger als dieselben bei den Si/Co-Kombinationen. Die höchsten Werte des Korrelationskoeffizienten wurden ausnahmslos bei ⊕ Polarität der Trägerelektrode und 50 Zündungen pro Sekunde erzielt. Mit Ausnahme des Paares Fe 272/Co 304 bei ⊕ Polarität der Trägerelektrode und 25 Zündungen pro Sekunde bestätigte der statistische Test in allen Fällen einen

Tabelle 5

Ergebnisse der Testprüfungen für Al/Co-Linienpaare

Polarität der Trägerelektrode	(±)	(±)	(±)	⊖	⊕	⊖	⊕	Analytisches Linienpaar
Zündungszahl [s ⁻¹]	100	50	25	50	50	25	25	
$t_r = 0$ $S = 99,9$ [%]				⊖				Al 308/Co 304 Al 308/Co 306
$t_{s_{Y_r} = s_{Y_r}}$ $S = 99$ [%]	+	+	+	+	+	+	-	Al 308/Co 304 Al 308/Co 306
$t_{w_x = w_r}$ $S = 99$ [%]	+	+	+	+	-	-	-	Al 308/Co 304 Al 308/Co 306
$t_{w_T = w_{orth}}$ $S = 95$ [%]	-	+	-	-	-	+	-	Al 308/Co 304 Al 308/Co 306
$t_{w_T = w_C}$ $S = 95$ [%]	+	+	-	+	-	-	+	Al 308/Co 304 Al 308/Co 306
$t_{w_T = 1}$ $S = 95$ [%]	+	+	-	+	-	-	+	Al 308/Co 304 Al 308/Co 306
<i>Homologie</i>	0	I	A	0	A	A	0	Al 308/Co 304
	0	I	A	0	A	I	0	Al 308/Co 306
$t_{s_{Y_x} = s_{AY}}$ $S = 99$ [%]	+	+	-	-	-	+	+	Al 308/Co 304 Al 308/Co 306
	+	+	-	-	-	+	-	Al 308/Co 306
s_C/C [%]	13,51	14,22	8,43	22,81	22,47	17,04	93,39	Al 308/Co 304
	14,98	15,98	10,05	15,40	23,22	17,08	17,65	Al 308/Co 306

identischen Streuungscharakter der Y_x - und Y_r -Werte. Bei (±) Polarität und 100 Zündungen pro Sekunde bestätigte der statistische Test für alle untersuchten Paare und bei den anderen Anregungsbedingungen zumindest immer für zwei Linienpaare eine Identität der w_x - und w_r -Werte. Damit wurde auch der identische Streuungscharakter der Y_x - und Y_r -Werte bestätigt. Die die Homologie der Spektrallinienpaare wertenden Testergebnisse (Tabelle 4) deuten an, daß bei diesen Paaren weitaus bessere Ergebnisse erzielt werden können, da in einigen Fällen die Bedingungen für eine „ideale“ Homologie und in den weiteren zumindest für eine ausreichende Homologie erfüllt sind. Eine ungenügende Homologie tritt nur vereinzelt auf. Wie aus der Übersichtstabelle 4 hervorgeht sind neben der Anregungsvariante (±) Polarität und 100 Zündungen pro Sekunde auch noch die Kombinationen ⊕ Polarität der Trägerelektrode und 50 Zündungen pro Sekunde, sowie auch (±) Polarität und 25 Zündungen pro Sekunde sehr günstig. Bei ⊕ Polarität der Trägerelektrode und

Tabelle 6

Ergebnisse der Testprüfungen für Ca/Co-Linienpaare

Polarität der Trägerelektrode	(±)	(±)	(±)	⊖	⊕	⊖	⊕	Analytisches Linienpaar
Zündungszahl [s ⁻¹]	100	50	25	50	50	25	25	
$t_r = 0$								Ca 315/Co 304
$S = 99,9$ [%]				⊖				Ca 315/Co 306
$t_{s_{Yz}} = s_{Yr}$	+	+	+	+	+	+	-	Ca 315/Co 304
$S = 99$ [%]	+	+	+	+	+	+	-	Ca 315/Co 306
	-	-	+	+	-	+	-	Ca 315/Co 304
$S = 95$ [%]	-	-	-	+	-	+	-	Ca 315/Co 306
$t_{s_{Yz}} = s_{AY}$	-	-	-	-	+	-	-	Ca 315/Co 304
$S = 99$ [%]	-	+	-	-	+	-	+	Ca 315/Co 306
s_c/C [%]	4,34	7,87	6,41	11,97	26,46	8,79	81,19	Ca 315/Co 304
	3,79	9,52	6,95	13,86	25,62	10,24	33,21	Ca 315/Co 306

50 Zündungen pro Sekunde gilt für alle untersuchten Paare $s_{AY} < s_{Yz}$ (Tabelle 4), aber auch bei den anderen Anregungsbedingungen können Paare, welche der oben genannten Ungleichheit entsprechen, gefunden werden. Die günstigsten s_c/C -Werte wurden im Durchschnitt außer bei (±) Polarität und 100 Zündungen pro Sekunde auch bei ⊕ Polarität der Trägerelektrode und 50 Zündungen pro Sekunde erzielt.

Die statistischen Testergebnisse für beide analytische Al/Co-Paare zeigt Tabelle 5. Hinsichtlich Al erwies sich als völlig ungeeignete Anregungsvariante (±) Polarität und 100 Zündungen pro Sekunde. In allen anderen Fällen wurde wenigstens für ein Paar eine zumindest ausreichende Homologie erreicht. Im ganzen genommen, wurden die besten Ergebnisse bei (±) Polarität und 25 Zündungen pro Sekunde, sowie bei ⊕ Polarität der Trägerelektrode und 50 Zündungen pro Sekunde erzielt. In beiden Fällen gilt die Ungleichheit $s_{AY} < s_{Yz}$, womit auch die Anwendung der Methode des Bezugselements gerechtfertigt ist. Bei (±) Polarität und 25 Zündungen pro Sekunde wurden die günstigsten s_c/C -Werte erreicht; bei ⊕ Polarität der Trägerelektrode und 50 Zündungen pro Sekunde wiederum die höchsten Korrelationskoeffizienten.

Im Falle Ca wurde die Homologie der Spektrallinienpaare nicht getestet, weil wegen Abwesenheit einer geeigneten Ca-Atomlinie im untersuchten Bereich eine Ca-Ionenlinie benützt wurde. Für Ionenlinien wurden bisher noch keine Kriterien für Homologieteste festgelegt. Trotzdem hat man auch für diesen Fall Streudiagramme angefertigt und ausgewertet (Tabelle 6). Der Vollständigkeit wegen muß man aber anführen, daß die günstigsten s_c/C -Werte bei (±) Polarität und 100 Zündungen pro Sekunde und die höchsten Korrelationskoeffizienten bei ⊕ Polarität der Trägerelektrode und 50 Zündungen pro Sekunde erzielt wurden.

Schlußfolgerung

Zum Schluß ist festzustellen, daß die vorgeschlagenen Anregungsparameter auf die Homologie der Spektrallinienpaare einen weniger ausgeprägten Einfluß ausüben als auf den Verdampfungsverlauf, den Verlauf der analytischen Geraden und auf die Plasmatemperatur. Im Durchschnitt wurden auch bei \ominus Polarität der Träger-elektrode ausreichende Homologiebedingungen erzielt. Übersichtlich scheint es, daß bei \oplus Polarität der Trägerelektrode die meisten Fälle einer ausreichenden oder auch idealen Homologie erzielt wurden, wobei zu bemerken ist, daß bei derselben Polarität und bei 50 Zündungen pro Sekunde in 12 von 14 untersuchten Fällen eine wenigstens ausreichende Homologie erreicht wurde.

Literatur

1. Plško E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 1246 (1965).
2. Strasheim A., Keddy R. J., *Appl. Spectrosc.* **12**, 29 (1958).
3. Holdt G., Strasheim A., *Appl. Spectrosc.* **14**, 64 (1960).
4. Holdt G., *Emissionsspektroskopie*, 63. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
5. Matherny M., *Chem. Zvesti* **24**, 112 (1970).
6. Flórián K., Matherny M., *Chem. Zvesti* **25**, 407 (1971).
7. Flórián K., Matherny M., Rybárová Ž., *Chem. Zvesti* **25**, 415 (1971).
8. Flórián K., Juričková V., Matherny M., *Chem. Zvesti* **25**, 421 (1971).
9. Saidel A. N., Prokofjew W. K., Rajskej S. M., *Spektraltabellen*. VEB Verlag-Technik, Berlin 1955.
10. Meggers W. F., Corliss Ch. H., Scribner B. F., *Tables of Spectral-Line Intensities. NBS Monograph.* **32**, 5 (1961).
11. Lavrin A., Matherny M., *Rechenprogramm SD-LM-70*, unveröffentlichte Ergebnisse.

Übersetzt von M. Matherny