

**Studium des Einflusses von elektrischen Parametern des Wechselstromabreißbogens auf den Anregungsprozeß bei Atomemissionsspektren. V.
Verfolgung der spektrochemischen Eigenschaften eines zweiwegig gerichteten Wechselstromabreißbogens**

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. Stankoviánsky zu seinem 65 Geburtstag

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der Serie über das Studium der Anregung im Wechselstrombogen. Die MgO-Matrix wurde in einem zweiwegig gerichteten Wechselstromabreißbogen bei 100 Zündungen pro Sekunde angeregt, u. zw. bei anodischer wie auch bei kathodischer Schaltung der Trägerelektrode. Es wurden der Verlauf der Verdampfung an Beziehungskurven verfolgt, sowie die Parameter der analytischen Geraden und der Streudiagramme, und die Homologie der Spektrallinienpaare untersucht. Die erzielten Ergebnisse werden mit den Angaben verglichen, welche bei den in den vorhergehenden Arbeiten angewandten Anregungen gewonnen wurden.

The present work is a part in a series of papers investigating the excitation in a.c. intermittent arc. MgO-matrix was excited in full wave a.c. arc of 100 impulses per second for anodic as well as cathodic polarization of carrier electrode. The following aspects were studied: the course of evaporation by means of evaporation correlation curves, parameters of analytical curves and of scatter diagrams, and the homology of spectral line pairs. The results are compared with the values obtained by different kinds of excitation described in previous papers.

In den vorhergehenden Arbeiten [1–4] wurden die Verdampfungsprozesse, der Verlauf der analytischen Funktionen, Veränderungen der Parameter der Streudiagramme und die Homologie in Abhängigkeit von verschiedenen Anregungsbedingungen im Wechselstrombogen untersucht. Da der Generator BIG-100 [5] eine Anregung bei 100 Zündungen pro Sekunde nur bei \pm Polarität gestattet, wurde in diesem Teil für die Anregung der MgO-Matrix mit ca. 85% MgO der Generator BIG-300 [6] verwendet, da dieser eine Anregung im zweiwegig gerichteten Wechselstrombogen gestattet, d. h. 100 Zündungen pro Sekunde bei $+$ resp. $-$ Polarisierung der Trägerelektrode. Diese Anregungsweise ähnelt sehr der Anregung im Gleichstromabreißbogen. Für diese Anregungsweise wurden wiederum die Verdampfungsprozesse an Beziehungskurven untersucht [7], weiter die

Parameter der analytischen Geraden [8], die Parameter der Streudiagramme und die Homologie der Spektrallinienpaare [9–13].

Experimenteller Teil

Die allgemeinen und optischen Bedingungen sowie die Anregungsbedingungen sind mit den in Tabelle 2 in Arbeit [1] angegebenen Bedingungen identisch; die Aufbereitung der Proben entsprach der in Arbeit [3] beschriebenen. Die Expositionszeiten für die

Tabelle 1

Anregungsparameter

Anregungsweise	zweiwegig unpolarisierter Wechselstromabreißbogen
Anregungsquelle	Generator BIG-300
Spannung [V]	220–240
Intensität [A]	7–7,5
Zündungszahl [s ⁻¹]	100
Zündungspunkt	$\lambda/4$
Polarität der Trägerelektrode	+ oder –

Verfolgung des Verdampfungsprozesses wurden so gewählt, daß die summare Zündungszahl konstant und identisch mit den in Arbeit [1] angegebenen Werten gehalten wurde.

Die Anregungsbedingungen sind in Tabelle 1 angeführt und auf Abb. 1 ist gleichzeitig der zeitliche Verlauf der Spannung für die einzelnen angewandten Anregungsweisen veranschaulicht.

Die analytischen Geraden wurden ähnlich den Angaben in Arbeit [3] konstruiert; die Parameter der Streudiagramme und die Homologie der Spektrallinienpaare wurden identisch mit Arbeit [4] ausgewertet.

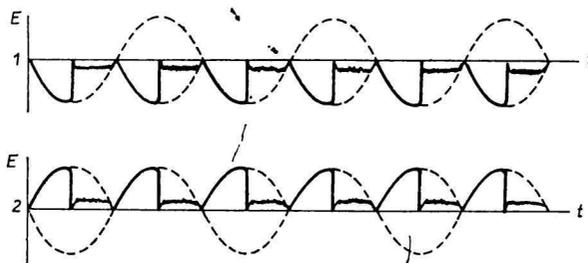


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Spannung für die angewandten Anregungstypen.
1. kathodische Polarität; 2. anodische Polarität.

Diskussion

Auffallend ist der Unterschied im Verdampfungsprozeß bei kathodischer und anodischer Schaltung der Trägerelektrode (Abb. 2 und 3). Für die anodische Schaltung ist es typisch, daß sich der Intensitätszuwachs der analytischen Elemente während der gesamten Expositionszeit gleicht. Nach ca. 60 Sekunden der Exposition kommt es zu einer Störung

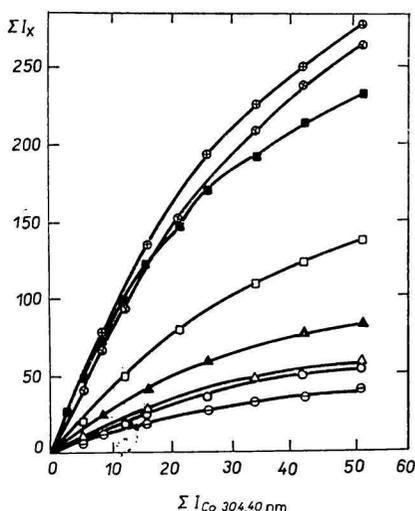


Abb. 2. Beziehungskurven für die untersuchten analytischen Elemente und das Bezugsэлеment Co 304 bei anodischer Schaltung der Trägerelektrode.

Polarität der Trägerelektrode \oplus : \circ Si I 250,69 nm; \square Si I 251,61 nm; \otimes Si I 288,16 nm; \blacktriangle Fe I 278,09 nm; \ominus Fe I 281,33 nm; \oplus Fe I 302,05 nm; \blacksquare Ca II 315,89 nm; \triangle Al I 308,22 nm.

Zündungszahl: 100 s⁻¹.

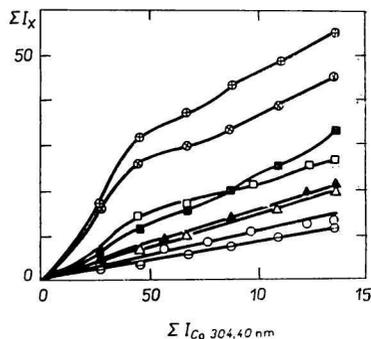
des linearen Verlaufes der Beziehungskurven und die Verdampfung des Co-Bezugs-elementes steigt allmählich an. Für die kathodische Schaltung ist wiederum typisch, daß bereits etwa 20 Sekunden nach der Zündung des Bogens eine ausgeprägte Veränderung der Richtungstangente der Beziehungskurven bei den stärksten Spektrallinien eintritt. Der Intensitätszuwachs der analytischen Elemente verringert sich. Im Vergleich mit der Anregung bei 100 Zündungen pro Sekunde und \pm Polarität der Trägerelektrode [1] sind die beobachteten Beziehungslinien vorwiegend in Richtung der Intensitätsachse des Bezugs-elementes gekrümmt. Das besagt, daß bei der Anregung im zweiwegig gerichteten Wechselstromabreißbogen nur ein kurzer, etwa 60 Sekunden dauernder Abschnitt ausgewählt werden kann, in welchem die untersuchten Elemente in einem konstanten Verhältnis verdampfen, und das nur bei der anodischen Schaltung der Trägerelektrode.

Bei der Verfolgung der Parameter der analytischen Geraden (Tabelle 2 bis 4) konnte durch Testen der Übereinstimmung des Korrelationskoeffizienten der Abhängigkeit $\Delta Y = f(C_x)$ mit Null eine stochastische Abhängigkeit bestätigt werden. Bei Kombination mehrerer Si/Co-Linienpaare für die anodische Schaltung der Trägerelektrode bestätigten die Tests, daß der Wert B_x immer signifikant mit Eins übereinstimmt. Das bedeutet,

Abb. 3. Beziehungskurven für die untersuchten analytischen Elemente und das Bezugsэлеment Co 304 bei kathodischer Schaltung der Trägerelektrode.

Polarität der Trägerelektrode \ominus : \circ Si I 250,69 nm; \square Si I 251,61 nm; \oplus Si I 288,16 nm; \triangle Fe I 272,09 nm; \blacktriangle Fe I 281,33 nm; \otimes Fe I 302,05 nm; \ominus Al I 306,22 nm; \blacksquare Ca II 315,89 nm.

Zündungszahl: 100 s⁻¹.



daß ein optimaler Fall des Verlaufes der analytischen Geraden erreicht wurde. Ein Vergleich der Werte der relativen Präzision der analytischen Bestimmung (Glied s_c/C [%]) zeigt, daß bei anodischer Polarisierung günstigere Parameter als bei kathodischer Polarisierung erreicht wurden. Im Falle der Kombination der Fe/Co-Linien wurde durch Testen

Tabelle 2

Parameter der analytischen Geraden der Si/Co-Linienpaare

Analytisches Linienpaar	Parameter			Polarität	
	$B_x \pm s_{B_x}$	$t_{B_x=1}$ $\alpha = 0,01$	s_c/C [%]		
Si 250	0,97	1,14 \pm 0,06	+	$\pm 10,38$	+
Co 304	0,95	1,06 \pm 0,08	+	$\pm 17,12$	-
Si 250	0,97	1,05 \pm 0,05	+	$\pm 12,34$	+
Co 306	0,95	1,04 \pm 0,08	+	$\pm 17,71$	-
Si 251	0,97	1,13 \pm 0,08	+	$\pm 13,28$	+
Co 304	0,92	0,89 \pm 0,08	+	$\pm 22,05$	-
Si 251	0,98	1,08 \pm 0,06	+	$\pm 10,41$	+
Co 306	0,93	0,88 \pm 0,08	+	$\pm 22,06$	-
Si 288	0,97	1,15 \pm 0,07	+	$\pm 12,19$	+
Co 304	0,94	1,01 \pm 0,08	+	$\pm 18,22$	-
Si 288	0,96	1,00 \pm 0,07	+	$\pm 15,44$	+
Co 306	0,91	0,98 \pm 0,10	+	$\pm 23,67$	-

Tabelle 3

Parameter der analytischen Geraden der Fe/Co-Linienpaare

Analytisches Linienpaar	Parameter			Polarität	
	$B_x \pm s_{B_x}$	$t_{B_x=1}$ $\alpha = 0,01$	s_c/C [%]		
Fe 272	0,94	0,70 \pm 0,06	-	$\pm 12,47$	+
Co 304	0,80	0,88 \pm 0,16	+	$\pm 28,20$	-
Fe 272	0,84	0,66 \pm 0,10	-	$\pm 20,66$	+
Co 306	0,81	0,76 \pm 0,14	+	$\pm 29,48$	-
Fe 281	0,93	0,99 \pm 0,08	+	$\pm 15,44$	+
Co 304	0,85	1,23 \pm 0,18	+	$\pm 24,48$	-
Fe 281	0,96	0,95 \pm 0,06	+	$\pm 11,44$	+
Co 306	0,91	1,13 \pm 0,12	+	$\pm 18,94$	-
Fe 302	0,93	0,92 \pm 0,07	+	$\pm 14,44$	+
Co 304	0,79	0,94 \pm 0,18	+	$\pm 28,93$	-
Fe 302	0,95	0,71 \pm 0,05	-	$\pm 14,28$	+
Co 306	0,74	0,97 \pm 0,22	+	$\pm 34,99$	-

Tabelle 4

Parameter der analytischen Geraden der Al/Co- und Ca/Co-Linienpaare

Analytisches Linienpaar	Parameter			Polarität	
	$B_x \pm s_{B_x}$	$t_{B_x=1}$ $\alpha = 0,01$	$s_{C/C} [\%]$		
Al 308	0,97	$0,63 \pm 0,04$	—	$\pm 18,73$	+
Co 304	0,98	$0,66 \pm 0,04$	—	$\pm 16,39$	—
Al 308	0,98	$0,59 \pm 0,03$	—	$\pm 17,08$	+
Co 306	0,99	$0,50 \pm 0,03$	—	$\pm 12,00$	—
Ca 315	0,98	$1,09 \pm 0,06$	+	$\pm 13,36$	+
Co 304	0,95	$0,94 \pm 0,06$	+	$\pm 23,59$	—
Ca 315	0,98	$0,97 \pm 0,05$	+	$\pm 15,80$	+
Co 306	0,96	$0,97 \pm 0,05$	+	$\pm 18,92$	—

der Übereinstimmung des B_x -Wertes mit Eins nachgewiesen, daß der getestete Wert bei anodischer Polarisierung entweder signifikant identisch mit Eins (Tabelle 3), oder kleiner als Eins ist. Bei kathodischer Polarisierung wurden zwar immer signifikant mit Eins übereinstimmende B_x -Werte erzielt, gleichzeitig erhöhte sich jedoch der Wert der Standardabweichung s_{B_x} . Diese Tatsache beweist, daß diese Anregungsweise im Vergleich zu den Anregungen bei anodischer Polarisierung oder auch \pm Polarisierung [3] die Parameter der analytischen Geraden ungünstig beeinflusst. Dieser Umstand kommt auch im Anstieg der Werte der relativen Präzision der analytischen Bestimmung zum Ausdruck, denn im Extremfalle (Fe 302/Co 306) wurde bei kathodischer Polarisierung ein Wert von ca. $\pm 35\%$ erreicht. Bei der Verfolgung der Parameter der analytischen Geraden Al/Co können die in der vorhergehenden Arbeit ausgesprochenen Überlegungen erweitert werden [3]. Aluminium wies im Vergleich zu den anderen untersuchten Elementen Anomalien auf [4, 14], welche auch bei den angewendeten Anregungsarten zum Ausdruck kamen. Die Tests der Übereinstimmung der B_x -Werte mit Eins bewiesen, daß dieser Wert, unabhängig von der Polarität der Trägerelektrode immer signifikant kleiner als Eins ist. Eine Reduzierung der Zündungszahl auf 50 bzw. auf 25 pro Sekunde hat eine allmähliche Erhöhung des B_x -Wertes zur Folge und bei 25 Zündungen pro Sekunde stimmt dieser Wert bereits bei kathodischer Schaltung der Trägerelektrode signifikant mit Eins überein. Ein ähnlicher Verlauf ist auch bei der Reduzierung der Zündungszahl und \pm Polarität zu beobachten [3]. Dieses widersprüchige Verhalten des Aluminiums könnte zum Teil auf Grund einiger Fakten erklärt werden, welche bei der Verfolgung des Matrixeffektes mit der Methode der sog. Temperaturindexe in Oxid-Matrixen festgestellt wurden [14]. Es zeigte sich nämlich, daß — trotzdem, daß in den untersuchten Proben in breitem Umfang das Verdünnungsverhältnis der Matrix zu Graphit geändert wurde — diese Erscheinung im Falle der Al_2O_3 -Matrix nicht als Veränderung der sog. Temperaturindexe, welche vor allem von der Plasmatemperatur abhängig sind, zum Ausdruck kam [15]. Da Aluminium eine niedrige Ionisationsspannung hat, sollte dies bedeutend die Plasmatemperatur beeinflussen, und somit müßte durch die Herabsetzung des Al_2O_3 -Gehaltes in der Probe eine signifikante Veränderung der Temperaturindexe eintreten. Diese Feststellung bestätigte sich vollauf bei der CaO-Matrix. Bei Al_2O_3 wäre auf Grund des Angeführten anzunehmen, daß durch etwaige Einflüsse die Proportionalität zwischen

der Al-Konzentration in der Probe und der Konzentration der Al-Atome im Plasma gestört ist. Es kann vorausgesetzt werden, daß im Plasma die Rekombinierung von Atomen nicht mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt, so daß die Al-Atome, welche sehr zur Bildung von (Al-O)-Radikalen neigen, nur in geringem Umfang rekombiniert werden. Bei einer Reduktion der Zündungszahl pro Zeiteinheit, können die entstandenen Radikale während der Abkühlungsperiode der Entladung entweder weiterreagieren und zu Al_2O_3 rekombinieren, oder sie können durch Konvektion und Diffusion überhaupt aus dem Zwischenelektrodenraum verdrängt werden. Es wird deshalb verständlich,

Tabelle 5a

Testprüfungen der Werte der Streudiagrammparameter für die Linienpaare Si/Co 304

Polarität	Analytische Linienpaare					
	Si 250/Co 304		Si 251/Co 304		Si 288/Co 304	
	+	-	+	-	+	-
$t_r = 0$	-	+	-	-	-	+
$t_{s_{Yx}} = s_{Yr}$	+	+	+	-	+	-
$t_{w_x} = w_r$	-	+	-	-	+	+
$t_{w_T} = w_{orth}$	-	-	-	-	+	-
$t_{w_T} = w_C$	+	+	+	+	+	-
$t_{v_T} = 1$	+	+	+	+	+	+
$t_{s_{Yx}} = s_{1Y}$	+	+	+	+	-	-
s_{AY}	0,102	0,091	0,101	0,089	$s_{Yx} > s_{1Y}$ 0,061	$s_{Yx} < s_{AY}$ 0,077
Homologie	O	O	O	O	I	O
s_C/C [%]	$\pm 20,65$	$\pm 19,73$	$\pm 20,53$	$\pm 23,04$	$\pm 12,10$	$\pm 17,51$

Tabelle 5b

Testprüfungen der Werte der Streudiagrammparameter für die Linienpaare Si/Co 306

Polarität	Analytische Linienpaare					
	Si 250/Co 306		Si 251/Co 306		Si 288/Co 306	
	+	-	+	-	+	-
$t_r = 0$	-	+	-	+	-	+
$t_{s_{Yx}} = s_{Yr}$	+	-	+	-	+	-
$t_{w_x} = w_r$	-	+	-	+	-	+
$t_{w_T} = w_{orth}$	-	-	-	-	-	-
$t_{w_T} = w_C$	+	-	+	-	-	-
$t_{v_T} = 1$	-	-	+	+	+	-
$t_{s_{Yx}} = s_{1Y}$	+	-	+	-	-	-
s_{AY}	0,092	$s_{Yx} < s_{1Y}$ 0,101	0,092	$s_{Yx} < s_{AY}$ 0,101	$s_{Yx} > s_{1Y}$ 0,076	$s_{Yx} < s_{AY}$ 0,090
Homologie	O	O	O	O	A	O
s_C/C [%]	$\pm 20,19$	$\pm 22,27$	$\pm 19,44$	26,41	$\pm 17,39$	$\pm 21,22$

Tabelle 6a

Testprüfungen der Werte der Streudiagrammparameter für die Linienpaare Fe/Co 304

Polarität	Analytische Linienpaare					
	Fe 272/Co 304		Fe 281/Co 304		Fe 302/Co 304	
	+	-	+	-	+	-
$t_r = 0$	-	+	-	-	-	-
$t_{s_{Yx}} = s_{Yr}$	+	+	+	+	+	+
$t_{w_x} = w_r$	-	+	-	+	+	-
$t_{w_T} = 1$	+	-	-	+	+	+
$t_{w_T} = w_C$	-	-	-	-	-	+
$t_{w_T} = 1$	-	+	-	+	-	+
$t_{s_{Yx}} = s_{AY}$	-	+	+	+	+	+
	$s_{Yx} > s_{AY}$					
s_{AY}	0,071	0,105	0,095	0,046	0,101	0,046
Homologie	A	O	O	A	A	I
s_C/C [%]	$\pm 23,33$	$\pm 27,33$	$\pm 22,06$	$\pm 8,57$	$\pm 25,32$	$\pm 11,29$

Tabelle 6b

Testprüfungen der Werte der Streudiagrammparameter für die Linienpaare Fe/Co 306

Polarität	Analytische Linienpaare					
	Fe 272/Co 306		Fe 281/Co 306		Fe 302/Co 306	
	+	-	+	-	+	-
$t_r = 0$	-	+	-	-	-	-
$t_{s_{Yx}} = s_{Yr}$	+	+	+	+	+	+
$t_{w_x} = w_r$	-	+	-	+	+	+
$t_{w_T} = w_{orth}$	+	-	+	+	-	+
$t_{w_T} = w_C$	-	-	-	-	-	+
$t_{w_T} = 1$	-	-	-	-	-	+
$t_{s_{Yx}} = s_{AY}$	-	-	+	+	+	+
	$s_{Yx} > s_{AY}$		$s_{Yx} < s_{AY}$			
s_{AY}	0,067	0,114	0,090	0,072	0,102	0,071
Homologie	A	O	A	A	A	I
s_C/C [%]	$\pm 23,25$	$\pm 34,55$	$\pm 21,82$	$\pm 14,60$	$\pm 33,08$	$\pm 16,81$

daß der B_x -Wert in diesen Fällen höher liegt, und oft auch signifikant mit Eins übereinstimmt. Diese Hypothese wird weiter noch von der Tatsache unterstützt, daß im Gleichstrombogen die niedrigsten B_x -Werte erzielt wurden [16]. Das Verhalten der Ca/Co-Linienpaare ähnelt in bedeutendem Maße dem Verhalten der Si/Co-Paare. Die B_x -Werte stimmen immer signifikant mit Eins überein. Die s_C/C [%]-Werte sind bedeutend günstiger bei anodischer Schaltung. Die Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde bei gleichzeitiger anodischer Polarisierung der Träger Elektrode stellt bei den Ca/Co-Linienpaaren die günstigste Anregungsweise von allen verfolgten Linienpaaren dar.

Bei allen Linien wurden die Parameter der Streudiagramme der ausgewählten Spektrallinienpaare verfolgt. Kalzium hat jedoch im untersuchten Wellenlängenbereich keine genügend starke Atomlinie, und aus diesem Grunde wurde die Linie Ca II 315 verwendet, obwohl diese Ionencharakter aufweist. Deshalb konnte bei den Kalziumpaaren die Homologie nicht ausgewertet werden. In den Tabellen 5 bis 8 sind die Testergebnisse der wichtigsten Werte der Streudiagrammparameter angeführt. Die Testprüfungen wurden nach den in den Arbeiten [10–12] angeführten vorgeschlagenen Rechenprozeduren durchgeführt. Die Testergebnisse der aus den Streudiagrammen der Si/Co-Linienpaare gewonnenen Werte der Korrelationskoeffizienten (Tabelle 5) zeigen sehr überzeugend, daß die kathodische Polarisierung eine signifikante Übereinstimmung des Korrelationskoeffizienten mit Null bei 99,9%iger statistischer Sicherheit mit sich bringt. Das bedeutet, daß bei kathodischer Polarisierung zwischen den Y_x - und Y_r -Werten

Tabelle 7

Testprüfungen der Werte der Streudiagrammparameter für die Al/Co-Linienpaare

Polarität	Analytische Linienpaare			
	Al 308/Co 304		Al 308/Co 306	
	+	–	+	–
$t_r = 0$	–	–	–	–
$t_{s_{Yz}} = s_{Yr}$	+	+	+	+
$t_{w_x} = w_r$	–	+	–	+
$t_{w_T} = w_{orth}$	+	–	–	–
$t_{w_T} = w_C$	–	–	–	–
$t_{w_T} = 1$	–	–	–	–
$t_{s_{Yz}} = s_{AY}$	+	+	–	+
s_{AY}	0,076	0,069	$s_{Yz} > s_{AY}$ 0,069	0,085
Homologie	A	A	A	A
s_C/C [%]	$\pm 27,57$	$\pm 24,13$	$\pm 27,05$	$\pm 39,00$

Tabelle 8

Testprüfungen der Werte der Streudiagrammparameter für die Ca/Co-Linienpaare

Polarität	Analytische Linienpaare			
	Ca 315/Co 304		Ca 315/Co 306	
	+	–	+	–
$t_r = 0$	–	–	–	–
$t_{s_{Yz}} = s_{Yr}$	–	–	–	–
$t_{w_x} = w_r$	–	–	–	–
$t_{s_{Yz}} = s_{AY}$	+	–	+	–
s_{AY}	0,132	$s_{Yz} < s_{AY}$ 0,065	$s_{Yz} < s_{AY}$ 0,118	0,080
s_C/C [%]	$\pm 27,79$	$\pm 15,86$	$\pm 28,00$	$\pm 19,53$

schon keine stochastische Abhängigkeit mehr gilt. Die s_{Y_x} - und s_{Y_r} - sowie w_x - und w_r -Werte weisen zwar in einigen Fällen mit 95%iger statistischer Sicherheit eine signifikante Übereinstimmung auf, aber eine eindeutige Regelmäßigkeit ist nicht zu beobachten. Dagegen ist fast eindeutig die Feststellung, daß der Wert w_{orth} signifikant von dem Koeffizienten w_T abweicht, gleich ob der w_T -Koeffizient mit dem Wert des w_C -Koeffizienten signifikant übereinstimmt oder nicht. Beachtenswert ist weiter der Umstand, daß der w_T -Koeffizient in der Regel signifikant mit Eins übereinstimmt. Die statistischen Teste bestätigten nur bei den Paaren Si 288/Co 304 und Si 288/Co 306, u. zw. bei anodischer Schaltung der Trägerelektrode, eine Verbesserung der Standardabweichung der ΔY -Werte durch das beigemengte Bezugselement. Trotzdem liegt der Wert der relativen Präzision der analytischen Bestimmung, auch in diesen Fällen zwischen ± 12 bis $\pm 18\%$. Gleichzeitig konnte ausschließlich in diesen Fällen durch eine Testserie eine ausreichende Homologie bestätigt werden. Die Testergebnisse der Werte der aus den Streudiagrammen der Fe/Co-Linienpaare gewonnenen Korrelationskoeffizienten (Tabelle 6), liegen schon günstiger, denn hier wurde eine signifikante Übereinstimmung des getesteten Parameters mit Null nur bei den Paaren Fe 272/Co 304 und Fe 272/Co 306 und das wieder nur bei kathodischer Schaltung der Trägerelektrode erzielt. Das bedeutet, daß in allen weiteren Fällen für die Beziehung zwischen den Y_x - und Y_r -Werten immer eine stochastische Abhängigkeit gilt. Während die s_{Y_x} - und s_{Y_r} -Werte immer eine signifikante Übereinstimmung aufweisen, trifft dies für die w_x - und w_r -Werte nur in einigen Fällen zu, und somit kann festgestellt werden, daß der Streuungscharakter der Y_x - und Y_r -Werte nicht ganz eindeutig identisch ist, weshalb auch die Homologie-Testserie in den meisten Fällen nur eine ausreichende Homologie bestätigte. Beim Testen einer signifikanten Übereinstimmung der s_{Y_x} -Werte mit $s_{\Delta Y}$ -Werten wurde bestätigt, daß das beigegebene Bezugselement die Präzision der analytischen Bestimmung nur bei den Paaren Fe 272/Co 304 und Fe 272/Co 306 verbesserte. Trotzdem liegt auch in diesen Fällen die relative Präzision der analytischen Bestimmung über $\pm 20\%$, was vom analytischen Standpunkt sehr ungünstig ist. Günstigere Ergebnisse liefern die Testprüfungen der Streudiagramme der Al/Co- und Ca/Co-Linienpaare (Tabelle 7 und 8). Der Wert des Korrelationskoeffizienten weicht signifikant von Null ab, und das bedeutet, daß ohne Rücksicht auf den Polaritätscharakter bei allen Linienpaaren eine stochastische Abhängigkeit zwischen den Y_x - und Y_r -Werten herrscht. Der Streuungscharakter der Y_x - und Y_r -Werte ist nicht identisch und darum ist auch die erzielte Homologie bei den Al/Co-Linienpaaren nur ausreichend. Ein positiver Einfluß des Bezugselementes auf die Präzision der Bestimmung der ΔY -Werte konnte bis auf einen Fall (Al 308/Co 306 bei — Polarität) nicht beobachtet werden; die Werte der relativen Präzision der analytischen Bestimmung sind immer höher als $\pm 15\%$, in einigen Fällen überragten sie ausgeprägt den Wert $\pm 25\%$.

Schlußfolgerung

Abschließend kann vor allem festgestellt werden, daß die Anregung der MgO-Matrix, namentlich der Al-, Ca-, Fe- und Si-Linien, im zweiwegig gerichteten Wechselstromabreißbogen einen ähnlichen Charakter wie die Anregung im Bogen des normalen Wechselstromes aufweist. Die Menge der aus der Bohrung der Trägerelektrode verdampften Substanz ist jedoch — wie der Intensitätszuwachs auf beiden Koordinaten der Beziehungskurven zeigt — größer. Diese Anregungsweise ermöglicht bei genügend langer Expositionszeit eine totale Verdampfung der Probe.

Die Korrelationskoeffizienten der analytischen Geraden unterscheiden sich immer signifikant von Null, wodurch die lineare stochastische Abhängigkeit der ΔY -Werte von

den $\log C_x$ -Werten im untersuchten Konzentrationsbereich bestätigt wird. Der Koeffizient der Determinierung der Korrelation schwankt im Durchschnitt zwischen den Werten 81 und 97%. Werte unter 80% kommen nur vereinzelt vor. Die Werte der B_x -Koeffizienten, d. h. die Richtungstangenten der analytischen Geraden, stimmen in der Mehrzahl der untersuchten Fälle signifikant mit Eins überein, bei kathodischer Polarisierung vergrößern sich jedoch ihre Standardabweichungen. Ähnlich vergrößern sich im Durchschnitt auch die Standardabweichungen der anderen Parameter. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen kann festgestellt werden, daß die kathodische Polarität der Träger-elektrode bei der Anregung im zweiwegig gerichteten Wechselstrombogen weniger genaue Ergebnisse als die Anregung bei anodischer Polarisierung ergibt.

Die Verfolgung der Homologie bei den Al/Co-, Fe/Co- und Si/Co-Linienpaaren bewies, daß die kathodische Schaltung der Trägerelektrode manchmal dermaßen ungünstige Anregungsbedingungen schafft, daß der Wert des aus den Streudiagrammen gewonnenen Korrelationskoeffizienten signifikant mit Null übereinstimmt. In diesen Fällen überschreitet der Wert der relativen Präzision der analytischen Bestimmung die Grenze $\pm 20\%$, was vom analytischen Standpunkt eine völlig unerwünschte Erscheinung ist. Die Tatsache, daß der statistische Test in vielen Fällen eine signifikante Abweichung des orthogonalen Regressionskoeffizienten vom sog. Koeffizienten der Konzentrationsfluktuation bestätigt, gestattet die Schlußfolgerung, daß die Anregung im zweiwegig gerichteten Wechselstrombogen für die bis auf etwa 5 ms verkürzten Pausen zwischen den 5 ms dauernden Brennzeiten den erwünschten Austausch der „Atmosphäre“ des Zwischenelektrodenraumes nicht sichern kann. Allein dadurch ist diese Anregungsweise schon weniger günstig als die Anregung im normalen Wechselstromabreißbogen mit 50 Zündungen pro Sekunde und anodischer Schaltung der Trägerelektrode.

Die Verfasser danken Frau Ing. G. Sabolová für die außerordentlich gewissenhafte Ausführung der Experimente.

Literatur

1. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 407 (1971).
2. Flórián, K., Matherny, M. und Rybárová, Ž., *Chem. Zvesti* **25**, 415 (1971).
3. Flórián, K., Jurfěková, V. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 421 (1971).
4. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 431 (1971).
5. Bardocz, A., *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, 357 (1952).
6. Bardocz, A., *Spectrochim. Acta* **5**, 408 (1953).
7. Plěško, E., *Chem. Zvesti* **18**, 830 (1964).
8. Lavrin, A. und Matherny, M., *Rechenprogramm AF-LM-69*; unveröffentlichte Ergebnisse.
9. Strasheim, A. und Keddy, R. J., *Appl. Spectrosc.* **12**, 29 (1958).
10. Holdt, G. und Strasheim, A., *Appl. Spectrosc.* **14**, 64 (1960).
11. Holdt, G., *Emissionsspektroskopie*, S. 63. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
12. Matherny, M., *Chem. Zvesti* **24**, 112 (1970).
13. Lavrin, A. und Matherny, M., *Rechenprogramm SD-LM-70*; unveröffentlichte Ergebnisse.
14. Flórián, K. und Matherny, M., *Appl. Spectrosc.*, im Druck.
15. Holdt, G., *Appl. Spectrosc.* **16**, 96 (1962).
16. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **27**, 55 (1973).

Übersetzt von M. Matherny