

Studium der Anregung von Emissionsspektren in der Mittelspannungsfunkenentladung. III. Bestimmung des Verlaufs der Eichgeraden

K. FLÓRIÁN und V. JURÍČKOVÁ*

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

Eingegangen am 23. März 1976

Die charakterisierenden Parameter der Eichgeraden einiger Nebenelemente der MgO-Matrix werden bestimmt. Es wird die Art und Weise der Auswahl der natürlichen Eichproben beschrieben, mit Hilfe deren die Eichgeraden unter Verwendung von sechs verschiedenen Anregungsarten aufgestellt werden. Die Verschiedenheit der Anregungsarten besteht in der Abänderung der Elektrodenpolarität und der Zündungszahl pro Zeiteinheit, wobei die Methode der Verdampfung der Probe aus der Bohrung der Graphit-Trägerelektrode angewendet wird.

The parameters characterizing the straight calibration lines of some subordinate elements of the MgO matrix were determined. The method of selection of natural calibration samples, by means of which the straight calibration lines were constructed using six types of excitation differing in the polarity of electrodes and the number of ignitions per time unit, is described. The method of evaporation of the sample from the cavity in the carrier graphite electrode was used in this work.

Определены основные параметры градуировочных графиков для некоторых примесей в MgO матрицах. Описан способ выбора природных стандартов, которые были использованы для конструкции градуировочных графиков. Спектры были получены шестью разными типами возбуждения, изменялась полярность электродов и количество вспышек источника света в единицу времени. Был использован метод испарения пробы из канала электрода.

Die analytische Funktion bei emissionsspektrochemischen Methoden ist durch die modifizierte logarithmische Form der Lomakin—Scheibe-Gleichung [1—3] definiert

$$\Delta Y = A_{x, R} + B_x \log C_x \quad (1)$$

* *Gegenwärtige Anschrift*: Fachschule für Hüttenkunde, 040 00 Košice.

wobei die Parameter $A_{x,r}$ und B_x eindeutig den Verlauf der Eichgeraden bestimmen und der Parameter B_x gleichzeitig die relative Empfindlichkeit der gegebenen Methode angibt. Darüber, ob die gewonnene Abhängigkeit völlig der Gleichung (1) entspricht, entscheidet der statistische Test, der sog. Linearitätstest. Dieser wurde eingehend in der Arbeit [3] beschrieben, in welcher gleichzeitig auch die gesamte Problematik der Aufstellung der Eichgeraden emissionspektrochemischer analytischer Methoden diskutiert wird. In diesem Zusammenhang ist es notwendig auf einige Tatsachen hinzuweisen, die mit der Wahl der Eichproben bei der Arbeit mit natürlichen Materialien — im gegebenen Fall Sintermagnesia — zusammenhängen. Zur Zeit stehen keine geeigneten konzentrationsmäßig abgestuften Etalons zur Verfügung, infolgedessen müssen notwendigerweise natürliche Proben verwendet werden, die einer genügenden Anzahl von Analysen mit verschiedenen analytischen Methoden unterzogen wurden [4].

Bei solchen Proben ist es aber notwendig, wie bereits darauf hingewiesen wurde [5, 6], zunächst den spektrochemischen Matrixeffekt zu untersuchen und für die Aufstellung von Eichgeraden nur solche Eichproben zu verwenden, bei denen das entsprechende statistische Testverfahren [5, 6] die Beseitigung dieses unerwünschten Effekts bestätigt, da dieser zu einem systematischen Fehler der analytischen Bestimmung führen kann [7, 8]. Bei dieser Kontrolle der Eliminierung des Matrixeffekts wird die Methode der sog. Vanadium-Temperaturindexe [9] verwendet. Der Matrixeffekt gilt bei den Eichproben als eliminiert, bei welchen der statistische Test die Übereinstimmung der Mittelwerte $\overline{\Delta Y_{v,i}}$ bestätigt, die für jede Matrix aus mehreren Angaben

$$\Delta Y_{v,j} = Y_{v,11310,23\text{ nm}} - Y_{v,1318,56\text{ nm}} \quad (2)$$

für eine 95%ige statistische Sicherheit gewonnen wurden.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen, optischen und Anregungsbedingungen werden eingehend in der Arbeit [10] beschrieben. An die Arbeiten [10, 11] anknüpfend, wurden wieder sechs verschiedene Anregungstypen in der Mittelspannungsfunkenentladung untersucht, deren Grundcharakteristiken in der Arbeit [10] angeführt sind. Den Gehalt der in den verwendeten Eichproben von Sintermagnesia verfolgten Nebenkomponten zeigt die Tabelle 1. Die angeführten Angaben sind Mittelwerte mehrmaliger Analysen, die mittels verschiedener analytischer Methoden durchgeführt wurden [4].

Die einzelnen Eichproben wurden im Verhältnis 1 : 9 mit Graphit versetzt. Beim Studium des Matrixeffekts wurde den gewonnenen Gemischen jeweils 0,03% V_2O_5 beigelegt; bei der Aufstellung der Eichgeraden wurden je 0,4% Co_3O_4 beigegeben, da Kobalt als Bezugsselement gewählt wurde. Alle ausgewählten Eichproben wurden nacheinander unter Verwendung aller sechs Anregungstypen abgefunkt, u. zw. für das Studium des Matrixeffekts jeweils viermal, für die Aufstellung der Eichgeraden jede Probe fünfmal.

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der verwendeten Eichproben

Nr.	Lokalität	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %
1	K	0,71	7,92	3,44
2	K	0,43	7,87	2,36
3	K	0,67	7,00	9,18
4	K	0,66	6,96	7,89
5	K	2,98	5,92	13,20
6	K	1,35	8,40	2,78
7	J	3,92	6,30	1,83
8	L	3,58	6,40	2,46

Bemerkung: K — Košice-Bankov, J — Jelšava, L — Lubeník.

Aus den gemessenen Schwärzungswerten des Spektrallinienpaares V II/V I wurden für sämtliche Proben und alle Anregungsarten die Mittelwerte ΔY_V und die entsprechenden Standardabweichungen $s_{\Delta Y_V}$ berechnet.

Aufgrund der gemessenen Schwärzungswerte der Spektrallinien der analytischen Elemente (Ca, Fe und Si) und des Co-Bezugselementes sowie auch der entsprechenden Konzentrationsangaben und der Werte der Transformationskonstanten der *I*-Transformation wurden unter Verwendung des Programms AF-FLM-73 [3] die Parameter der Eichgeraden für die einzelnen Eichgeraden und alle Anregungsarten berechnet. Die verfolgten Spektrallinien waren mit den in der Arbeit [10] angeführten Linien identisch.

In der Tabelle 2 sind für alle Anregungsarten die günstigsten Parameter der Eichgeraden für die einzelnen Spektrallinienpaare zusammengestellt.

Diskussion

Noch bevor wir zur Diskussion des Verlaufs der Eichgeraden der verfolgten Elemente schreiten, ist es notwendig, die beim Studium des Matrixeffektes gewonnenen Ergebnisse kurz ins Auge zu fassen. Aufgrund der gewonnenen Werte ΔY_V kann festgestellt werden, daß, in Übereinstimmung mit den in den Arbeiten [5, 6] diskutierten Ergebnissen, der Matrixeffekt auch durch solche Veränderungen des Anregungsprozesses beeinflussbar ist, wie sie im gegebenen Fall die Änderung der Elektrodenpolarität und die Änderung der Zündungszahl pro Zeiteinheit darstellt. Dies ist verständlich, da die oben angeführten Veränderungen außer anderem, die Plasmatemperatur und den Elektronendruck [11] sowie auch den Verlauf des Verdampfungsvorgangs [12, 13] beeinflussen, also Faktoren, die

Tabelle 2

Charakterisierende Parameter der Eichgeraden

Spektrallinienpaar	Zündungszahl s^{-1}	100			50			
		Polarität	+	±	–	+	±	–
Si/Co	B_X		0,61	0,81	0,66	0,62	0,62	0,66
	$s_{C_{X,r}}$ [%]		11,0	10,2	9,0	9,0	9,2	8,1
	$t_{\text{Linearität}}$		+	–	+	–	+	+
Fe I/Co I	B_X		1,04	1,14	0,95	0,95	0,94	0,84
	$s_{C_{X,r}}$ [%]		9,0	4,1	4,5	4,1	3,5	6,8
	$t_{\text{Linearität}}$		+	–	+	+	+	–
Fe II/Co II	B_X		0,95	0,98	1,03	0,75	0,93	0,76
	$s_{C_{X,r}}$ [%]		4,6	7,7	5,3	4,1	4,2	5,6
	$t_{\text{Linearität}}$		+	+	+	–	+	–
Ca/Co	B_X		0,93	1,08	1,04	1,01	0,87	1,11
	$s_{C_{X,r}}$ [%]		6,8	8,5	4,7	4,1	7,1	4,9
	$t_{\text{Linearität}}$		+	–	+	+	+	–

Bemerkung:

$$s_{C_{X,r}} = \frac{s_{\Delta Y}}{B_X} \cdot 2,3 \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{K}} \cdot 100 \text{ [%]}.$$

N — Anzahl der verwendeten Eichproben.

K — Anzahl der Wiederholungen bei jeder Eichprobe.

vorzugsweise den Matrixeffekt beeinflussen. Die gewonnenen Ergebnisse bestätigen dabei vollumfänglich die Berechtigung der bei der Diskussion der Ergebnisse in [3, 5, 6] ausgesprochenen Forderungen, in deren Sinne es bei der Aufstellung von Eichgeraden notwendig ist, den Matrixeffekt der verwendeten Eichproben zu prüfen, um eventuellen systematischen Fehlern auszuweichen, die den linearen Verlauf der Geraden stören könnten [3].

Da die Werte $\overline{\Delta Y}_V$ nach Behauptung der Verfasser [15, 16] auch ein Bild über die Stabilität der verwendeten Anregung bieten, ist es offensichtlich, daß zwischen den einzelnen verfolgten Anregungsarten gewisse Unterschiede zu erwarten sind. Die beste Übereinstimmung der Werte der sog. Vanadiumindexe wurde bei der Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und + Polarität der Trägerelektrode (Abb. 1) erreicht, die ungünstigsten Ergebnisse lieferte die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde und – Polarität der Trägerelektrode (Abb. 2). Bei den anderen Anregungsarten wurde eine Übereinstimmung der Werte der sog. Vanadiumindexe meist für alle Eichproben mit Ausnahme der Proben 7 und 8 erreicht,

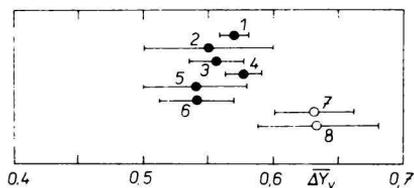


Abb. 1. Mittelwerte $\overline{\Delta Y_v}$ für die einzelnen Eichproben, zusammen mit den zugehörigen Standardabweichungen bei Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und -Polarität der Trägerelektrode.

—○— Bedeutend abweichende Werte der sog. Vanadiumindexe.

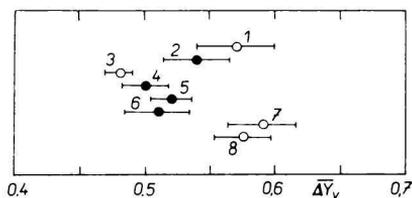


Abb. 2. Mittelwerte der sog. Vanadiumindexe

($\overline{\Delta Y_v} \pm s_{\Delta Y_v}$) bei Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde und -Polarität der Trägerelektrode.

(Die Kennzeichnung wie auf Abb. 1; Numerierung der Proben wie in Tabelle 1.)

d. h. es kann festgestellt werden, daß die anderen Anregungsarten hinsichtlich der Stabilität einen Übergang zwischen beiden oben angeführten Extremfällen darstellen. Aus dem angeführten geht hervor, daß die verfolgten Anregungsarten auch hinsichtlich dieses Einflusses gewertet werden müssen, da sich die beobachteten Unterschiede der Werte der sog. Vanadiumindexe auch im Verlauf der Eichgeraden der einzelnen Spektrallinienpaare bei verschiedenen Anregungsarten bemerkbar machen werden. Diese Tatsache läßt sich gut am Verlauf der Eichgeraden des Spektrallinienpaares Ca/Co bei beiden oben angeführten extremen Anregungsarten beobachten (Abb. 3 und 4). Linear verlaufende Eichgeraden (d. h. Geraden, die dem sog. Linearitätstest gerecht werden [3]) werden nur dann erreicht, wenn diejenigen Eichproben weggelassen werden, deren Werte der sog. Vanadiumindexe bei der gegebenen Anregungsart bedeutend abwichen (die Geraden *b* auf Abb. 3 und 4).

Die bedeutende Unterschiedlichkeit der berechneten Werte $\overline{\Delta Y_v}$, die bei den Proben 7 und 8 bei allen Anregungsarten festgestellt wurde, ist wahrscheinlich eine Folge der verschiedenen Lokalitäten dieser Proben, was durch einen bedeutend unterschiedlichen kristallochemischen Charakter derselben zum Ausdruck kommt. Angesichts des gesagten wurden diese Proben aus der Aufstellung der Eichgeraden ausgeschlossen. Die Abweichungen der Werte der sog. Vanadiumindexe, die bei einigen Anregungsarten für einige weitere Proben beobachtet wurden, haben ihre Ursache bereits im Einfluß der verwendeten Anregungsart. Deshalb müssen diese Einflüsse bei der Gesamtwertung des Verlaufs der Eichgeraden berücksichtigt werden.

Die charakterisierenden Parameter der Eichgeraden der verfolgten Spektrallinienpaare bei den untersuchten Anregungsarten faßt Tabelle 2 zusammen. Es wurden ausschließlich solche Spektrallinienpaare verfolgt, die anhand der Ergebnisse der Arbeit [12] als optimal angenommen wurden. In der Tabelle sind für

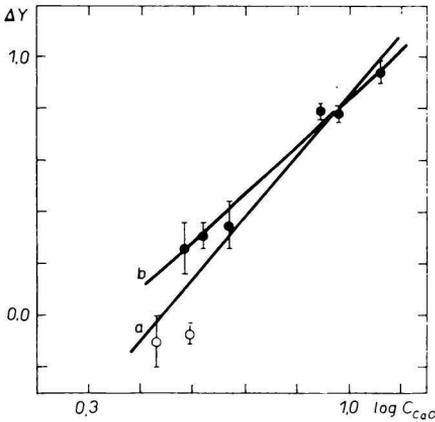


Abb. 3. Verlauf der Eichgeraden für das Spektrallinienpaar Ca 315/Co 306 bei einer Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und – Polarität der Trägerelektrode.

a) Die Gerade wurde unter Verwendung sämtlicher Eichproben aufgestellt; b) die Gerade wurde nur unter Verwendung von Eichproben mit naheliegenden Werten der sog. Vanadiumindexe aufgestellt.

(Die Kennzeichnung der Punkte ist mit der Kennzeichnung auf Abb. 1 identisch.)

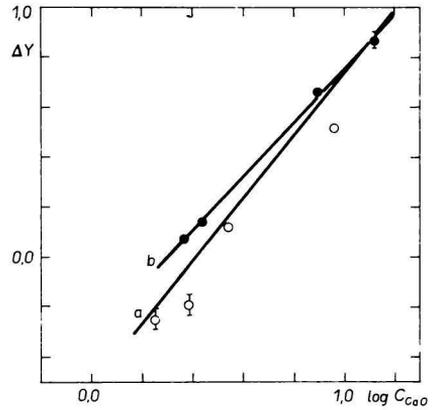


Abb. 4. Verlauf der Eichgeraden des Spektrallinienpaars Ca/Co bei Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde und – Polarität der Trägerelektrode.

(Die Kennzeichnung wie auf Abb. 3.)

jedes Spektrallinienpaar nur die günstigsten Ergebnisse angeführt. Im Falle der Spektrallinienpaare Fe/Co wurden allerdings ebenso die durch Atom-Spektrallinien, wie auch die durch Ionen-Spektrallinien gebildeten Paare des analytischen und des Bezugslements verfolgt.

Der Vergleich der Richtungstangenten der Eichgeraden (B_x) und der Werte der Relativen Genauigkeit ($s_{c,x,r}$) für die einzelnen Spektrallinienpaare bei den untersuchten Anregungsarten erlaubt festzustellen, daß ganz prägnant der ungünstige Charakter der Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde und – Polarität der Trägerelektrode zum Ausdruck kommt, worauf bereits oben hingewiesen wurde. In diesem Falle (mit Ausnahme des Spektrallinienpaars Si/Co) werden die ungünstigen Werte des Parameters B_x sowie auch vorteilhafte Ergebnisse des Linearitätstests der gewonnenen Abhängigkeiten erzielt.

Die Unterschiede in den Werten der charakterisierenden Parameter der Eichgeraden sind bei den anderen Anregungsarten weniger ausgeprägt, wie dem z. B. bei der Anregung im Wechselstrombogen war [14]. Trotzdem kann festgestellt werden, daß die Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und die – Polarität der Trägerelektrode als die günstigste erscheint. Diese Feststellung stimmt mit den

Ergebnissen der Arbeiten [10, 12] überein. Ähnliche günstige Ergebnisse wurden bei der Anregung mit \pm Polarität und 100 bzw. 50 Zündungen pro Sekunde erzielt. Besonders zu betonen ist der Umstand, daß im Falle der Spektrallinienpaare Si/Co ohne Rücksicht auf die Anregungsart meist sehr ungünstige Werte der Richtungstangenten der Eichgeraden erzielt wurden, was von einer geringeren Eignung der Funkenanregung hinsichtlich der Empfindlichkeit für die Spektrallinienpaare Si/Co zeugen würde.

Schlußfolgerung

Es wurde der Verlauf der Eichgeraden der Spektrallinienpaare Si/Co, Fe/Co und Ca/Co in der MgO-Matrix unter Verwendung von sechs verschiedenen Anregungsarten in der Mittelspannungsfunkenentladung ermittelt. Bei der Aufstellung der Eichgeraden wurde auch der Matrixeffekt der verwendeten Eichproben verfolgt und aufgrund der berechneten Werte der sog. Vanadiumindexe wurden auch Schlußfolgerungen über die Stabilität der einzelnen untersuchten Anregungsarten gemacht. Es wurde die günstigste und ungünstigste Anregungsart hinsichtlich des Verlaufs der Eichgeraden bestimmt, wobei die Anregung mit kathodischer Polarisierung der Trägerelektrode und 100 Zündungen pro Sekunde, ähnlich wie in den vorhergehenden Teilen der komplexen Studie, als die günstigste ausgewertet wurde. Es wurde festgestellt, daß im Vergleich zur Anregung im Wechselstrombogen-Änderungen der Elektrodenpolarität und der Zündungszahl die charakterisierenden Parameter der Eichgeraden weniger ausgeprägt beeinflussen.

Die Verfasser danken Herrn Doz. M. Matherny, CSc., für viele wertvolle Bemerkungen.

Literatur

1. Lomakin, B. A., *Z. Anorg. Chem.* **187**, 75 (1930).
2. Scheibe, G. und Schnettler, O., *Naturwissenschaften* **19**, 134 (1931).
3. Flórián, K., Lavrin, A. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **27**, 623 (1973).
4. Matherny, M., *et al.*, *Bulletin ČSSS* **11**, 9 (1972).
5. Flórián, K., *Zborník vedeckých prác VŠT v Košiciach*. (Wissenschaftliche Mitteilungen der TH-Košice.) (im Druck).
6. Flórián, K., *Kémiai Közlemények*, im Druck.
7. Matherny, M., *Chem. Anal. (Warsaw)* **11**, 1053 (1964).
8. Matherny, M., *Zborník prednášok V. čs. spektroskopickéj konferencie*, Havířov 1974.
9. Holdt, G., *Appl. Spectrosc.* **16**, 96 (1962).
10. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **28**, 204 (1974).

11. Flórián, K., Matherny, M. und Rybárová, Ž., *Chem. Zvesti* **25**, 415 (1971).
12. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **28**, 306 (1974).
13. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 407 (1971).
14. Flórián, K., Juričková, V. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 421 (1971).
15. Zajdeř, A. N., *Spektrální analýza*. (Spektralanalyse.) Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) S. 183, Prag 1970.
16. Kubasova, N. B. und Kibisov, G. I., *Zh. Prikl. Spektrosk.* **8**, 389 (1968).

Übersetzt von H. Seidel