

Untersuchung der spektrochemischen Anregung von Pulvermaterialien durch zeitauflösende Technik. III.* Beurteilung der Anregung durch Streudiagrammtechnik

E. KRAKOVSKÁ und M. MATHERNY

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

Eingegangen am 17. September 1979

Es wurden die spektrochemischen Eigenschaften der MgO-Matrix, die im Wechselstromabreißbogen angeregt wurde, mittels der zeitauflösenden Technik, aufgrund der Veränderungen der Parameterwerte der Streudiagramme studiert. Bei der Auswertung wurden hauptsächlich die Veränderungen der Werte der Korrelationskoeffizienten, der orthogonalen Regressionskoeffizienten sowie die Veränderungen der Werte der Standardabweichungen s_{yx} und $s_{\Delta y}$ in Abhängigkeit von der Brennphase untersucht.

The spectral chemical properties of MgO matrix excited in A.C. interrupted arc have been studied by varying the scatter diagram parameter values. The time-resolving technique has been applied for investigation. The changes of the correlation coefficients, orthogonal regression coefficients, and standard deviation values s_{yx} and $s_{\Delta y}$ have been evaluated as a function of the burning phase.

Спектрохимические свойства матрицы MgO возбужденной в дуге переменного тока были изучены при помощи вариаций параметров диаграммы рассеяния. Для исследования был использован метод временного анализа. Изменения коэффициентов корреляции, коэффициентов ортогональной регрессии и значения стандартных отклонений s_{yx} и $s_{\Delta y}$ были вычислены как функции горячей фазы.

Bei den vielseitigen Untersuchungen der MgO-Matrix [1—12] hat sich gezeigt, daß die relative Präzision der Konzentrationsbestimmung im Durchschnitt zwischen den Grenzwerten ± 2 bis $\pm 20\%$ schwankte. Werte unterhalb von $\pm 5\%$ wurden nur selten gefunden, dagegen oberhalb $\pm 10\%$ häufiger, und diese Werte wurden in solchen Fällen erhalten, wo bereits eine Optimierung der analytischen Methode durchgeführt wurde. Durch eine Senkung der Zündungszahl von 100 bis 25 pro Sekunde und eine anodische Schaltung der Trägerelektrode hat sich gezeigt,

* II. Teil: *Chem. Zvesti* 34, 749 (1980).

daß die Zündungszahl 50 pro Sekunde die günstigsten Anregungsbedingungen schaffen kann [9—12]. Die Anwendung von unterschiedlichen spektrochemisch aktiven Beimischungen [1, 3] führte zu fast gleichen Resultaten wie die alleinige Graphitzugabe [2, 12]. Ebenso die Anwendung von speziellen Methoden der Einbringung der Pulvermaterialien in das Plasma [4], hat zu keiner ordnungsmäßigen Verbesserung der Wertungsparameter geführt. Deshalb wurde für die weiteren Untersuchungen die zeitauflösende Technik angewendet [5—8]. Von der Anwendung dieser Technik wurde erwartet, daß sie mindestens einen tieferen Blick in die Ausfaltung der Anregungsprozesse bieten wird. Deshalb wurde die kombinierte Korrelations-Regressions-Methode [13] bevorzugt.

Experimenteller Teil

Als Anregungsquelle wurde wiederum, wie bei den vorherigen Arbeiten [5—8] der elektronisch gesteuerte Generator BIG-100 verwendet [14], der für die zeitauflösende Technik laut *Pliško's* Vorschlag [15] modifiziert wurde. Die Trägerelektrode wurde anodisch geschaltet, da diese Schaltungsart bereits bei der klassischen Technik [9] die Proportionalität zwischen der Verdampfung der analytischen Elemente und des Co-Bezugselementes für die ersten ca. 100 Sekunden Expositionszeit gewährleistet hat. Für die experimentellen Untersuchungen wurden die gleichen Bedingungen angewendet, wie bei den ersten zwei Teilen [6, 8] dieser Serie von Arbeiten. Die MgO-Pulvermatrix wurde für die zwei Anregungsvarianten 50mal abgebrannt. Für 50 Zündungen pro Sekunde wurden drei Elektroden 45 Sekunden lang ohne Verbrennen exponiert und für die Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde vier Elektroden bei der gleichen Expositionszeit. Die gemessenen Schwärzungswerte wurden unter Anwendung der *I*-Transformation [16] umgerechnet und weiter durch die Verknüpfung der ST/L-Prozedur mit dem *Rechengang SD-LM-69* [17] wurden direkt die gesuchten Parameterwerte der Streudiagramme ermittelt.

Von allen Werten der Streudiagramme wurden bei der Bewertung des Anregungsvorganges bevorzugt der Wert des Korrelationskoeffizienten r , dessen Testprüfung auf die signifikante Abweichung von Null $t_{r=0}$, der Wert des orthogonalen Regressionskoeffizienten w_{orth} , die Testprüfung der signifikanten Abweichung vom Koeffizienten w_c , sowie die Werte der Standardabweichungen s_{yx} und $s_{\Delta y}$ angewendet. Der Koeffizient w_c , stellt laut *Pliško* [18] das Verhältnis der Anregungspotentiale (E_x , E_R) der beiden das aktuelle Linienpaar bildenden Linien dar. Die zuständige Testprüfung wird anhand der Intervallabschätzungsmethode erreicht [19]. Die weiteren Wertungsprozeduren [20, 21] wurden auf das Testen der signifikanten Abweichung der Hypothese $s_{yx} \leq s_{\Delta y}$ beschränkt.

Diskussion

Die Werte der Korrelationskoeffizienten r weisen für die Linienpaare Fe/Co und Mg/Co und für den mittleren Teil der Brennperiode die mäßigsten Veränderungen auf (Abb. 1 und 2). Diese Erscheinung ist für die zwei angewendeten

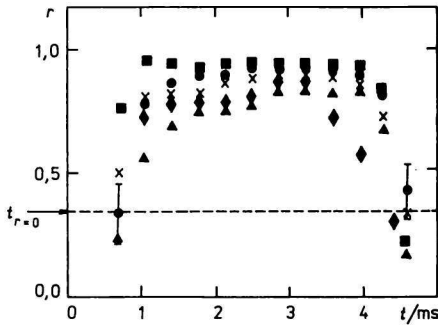


Abb. 1. Verlauf der Werte der Korrelationskoeffizienten r in Abhängigkeit von der 5 ms langen Brennperiode und für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde.

● Mg/Co Linienpaar; ▲ Ca/Co Linienpaar;
 ■ Fe/Co Linienpaar; × Si/Co Linienpaar;
 ◆ Al/Co Linienpaar.

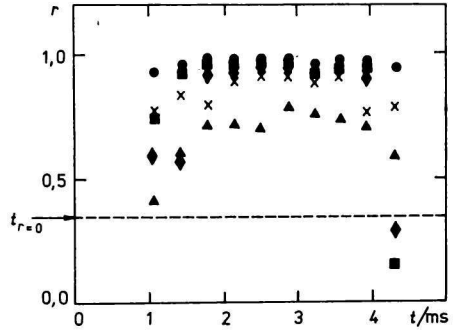


Abb. 2. Verlauf der Werte der Korrelationskoeffizienten r in Abhängigkeit von der 5 ms langen Brennperiode und für die Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde.

● Mg/Co Linienpaar; ▲ Ca/Co Linienpaar;
 ■ Fe/Co Linienpaar; × Si/Co Linienpaar;
 ◆ Al/Co Linienpaar.

Zündungszahlen fast im gleichen Maß zu beobachten. Bei den anderen drei Linienpaaren Al/Co, Ca/Co und Si/Co ist diese Abhängigkeit durch einen prägnanten Maximumverlauf gekennzeichnet. Trotzdem ist es möglich, auch bei diesen drei letztgenannten Linienpaaren in der Zeitspanne von ca. 2 bis 4 ms die erreichte Korrelation als ausreichend zu betrachten. Dagegen vom Startpunkt bis ca. 2 ms und gleichfalls in der sog. Nachleuchtungsphase, nach der ca. 4 ms, wurde manchmal, aufgrund der durchgeführten Testprüfungen [20, 21] auch eine signifikante Abweichung der r -Werte von Null nicht seine Bestätigung gefunden, was auf die ungenügende Korrelation schließen läßt.

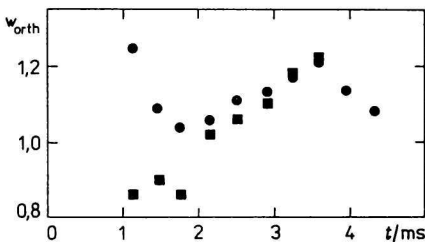


Abb. 3. Verlauf der Werte der orthogonalen Regressionskoeffizienten w_{orth} in Abhängigkeit von der 5 ms langen Brennperiode für das Al/Co Linienpaar.

● 50 Zündungen pro Sekunde; ■ 25 Zündungen pro Sekunde.

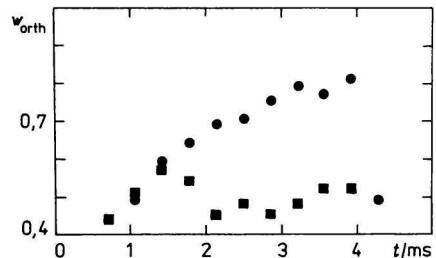


Abb. 4. Verlauf der Werte der orthogonalen Regressionskoeffizienten w_{orth} in Abhängigkeit von der 5 ms langen Brennperiode für das Ca/Co Linienpaar.

● 50 Zündungen pro Sekunde; ■ 25 Zündungen pro Sekunde.

Die Veränderungen der Werte der orthogonalen Regressionskoeffizienten w_{orth} zeigen einen vom analytischen Element bedingten, äußerst unterschiedlichen Verlauf. Für das Linienpaar Al/Co und die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde (Abb. 3) hat sich der untersuchte Verlauf nur ab der 1,80 ms dem Idealwert ($w_c = 0,98$) angenähert. Sonst liegen alle w_{orth} -Werte bedeutend höher. Dagegen für die Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde fangen diese Werte unterhalb des Idealwertes an, um sich nach der Überschreitung dieser Grenze bei 2,16 ms sukzessiv zu erhöhen. So ein Verlauf der w_{orth} -Werte weist auf sehr ungünstige Homologiebedingungen im Laufe der ganzen Brennperiode. Für das Linienpaar Ca/Co, wo die Ca-Linie Ionencharakter besitzt, war es aus prinzipiellen Gründen nicht möglich, die erreichte Homologie zu beurteilen [20, 21]. Die w_{orth} -Werte, unabhängig von der angewendeten Zündungszahl des Abreibbogens haben sich in keinem Fall dem Wert Eins angenähert (Abb. 4). Das bestätigte wiederum eine ungünstige Entwicklung der Homologiebedingungen. Im Gegenteil zu den diskutierten zwei Linienpaaren weist das Fe/Co-Linienpaar bedeutend günstigere Resultate auf (Abb. 5). Unabhängig von der angewendeten Zündungszahl des Arbeitbogens stellt dieses Linienpaar die günstigsten Parameter dar. Die w_{orth} -Werte befinden sich, hauptsächlich in der Zeitspanne von 1,44 bis 3,96 ms in der Nähe des Idealwertes ($w_c = 1,03$), und die Testprüfungen lehnten die Hypothese $w_{\text{orth}} \neq w_c$ immer ab. Dadurch fanden die ausreichenden und „idealen“ Homologiebedingungen [18, 21] ihre Bestätigung. Die Lage des Linienpaares Si/Co ist aber weitgehend nicht so eindeutig wie bei dem vorherigen Linienpaar (Abb. 6). Für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde erfüllen noch die w_{orth} -Werte in der Zeitspanne von 1,80 bis 2,88 ms mindestens die ausreichenden Homologiebedingungen und in der engeren Zeitspanne von 2,16 bis 2,88 ms hat der w_{orth} -Wert, laut Testprüfungen, die Übereinstimmung mit dem Idealwert ($w_c = 1,25$) erreicht.

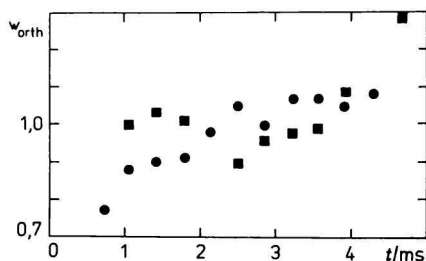


Abb. 5. Verlauf der Werte der orthogonalen Regressionskoeffizienten w_{orth} in Abhängigkeit von der 5 ms langen Brennperiode für das Fe/Co Linienpaar.

● 50 Zündungen pro Sekunde; ■ 25 Zündungen pro Sekunde.

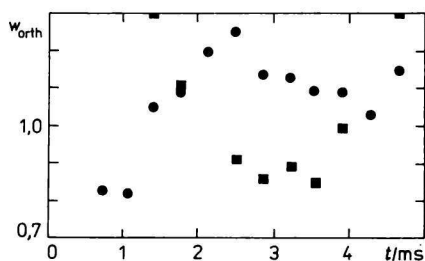


Abb. 6. Verlauf der Werte der orthogonalen Regressionskoeffizienten w_{orth} in Abhängigkeit von der 5 ms langen Brennperiode für das Si/Co Linienpaar.

● 50 Zündungen pro Sekunde; ■ 25 Zündungen pro Sekunde.

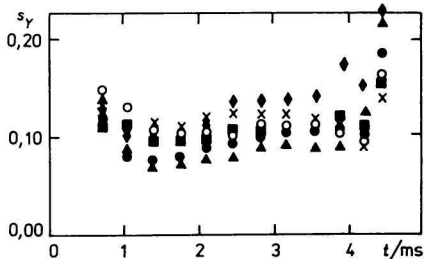


Abb. 7. Verlauf der Werte der Standardabweichungen s_{Yx} in Abhängigkeit von der 5 ms langen Brennperiode und für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde.

● Mg-Linie; ♦ Al-Linie; × Si-Linie; ■ Fe-Linie; ▲ Ca-Linie; ○ Co-Linie.

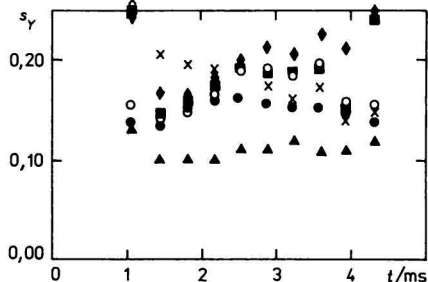


Abb. 8. Verlauf der Werte der Standardabweichungen s_{Yx} in Abhängigkeit von der 5 ms langen Brennperiode und für die Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde.

● Mg-Linie; ♦ Al-Linie; × Si-Linie; ■ Fe-Linie; ▲ Ca-Linie; ○ Co-Linie.

Die w_{orth} -Werte, die bei der Anwendung der Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde erreicht wurden, befinden sich entweder ganz tief unter dem Idealwert oder aber oberhalb dieser Grenze. Solche Werte weisen aber auf eine ganz schwache Homologie.

Der Verlauf der Werte der Standardabweichungen s_{Yx} im Rahmen der Brennperiode bestätigt hauptsächlich für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde (Abb. 7), daß zwischen 1,80 und 4,32 ms diese Werte unverändert bleiben. Bei der Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde (Abb. 8) kann so eine Festlegung nur

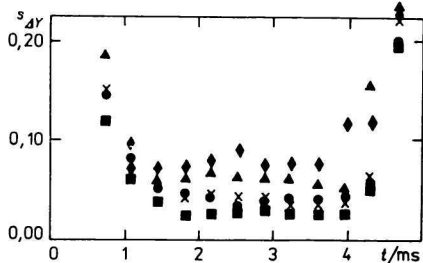


Abb. 9. Verlauf der Werte der Standardabweichungen $s_{\Delta Y}$ in Abhängigkeit von der 5 ms langen Brennperiode und für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde.

● Mg/Co Linienpaar; ▲ Ca/Co Linienpaar; ■ Fe/Co Linienpaar; × Si/Co Linienpaar; ♦ Al/Co Linienpaar.

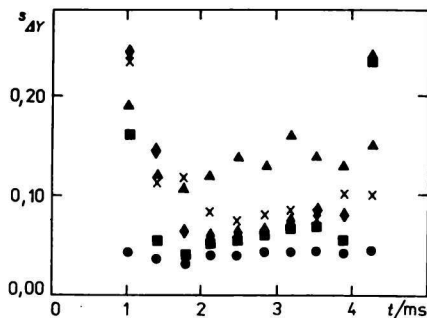


Abb. 10. Verlauf der Werte der Standardabweichungen $s_{\Delta Y}$ in Abhängigkeit von der 5 ms langen Brennperiode und für die Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde.

● Mg/Co Linienpaar; ▲ Ca/Co Linienpaar; ■ Fe/Co Linienpaar; × Si/Co Linienpaar; ♦ Al/Co Linienpaar.

mit Einschränkungen formuliert werden. Die s_{YX} -Werte für die Si-Linie weisen nämlich einen sukzessiv sinkenden Charakter, dagegen die s_{YX} -Werte für die Al-Linien einen sukzessiv steigenden Charakter auf. Es ist bemerkenswert, daß beim Verlauf der ΔY -Werte [8] ein ähnliches Verhalten festgestellt wurde. Der Verlauf der $s_{\Delta Y}$ -Werte zeigt endlich, daß für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde (Abb. 9) in der Zeitspanne von 1,80 bis 4,32 ms die geeignetsten Bedingungen geschaffen wurden. Meistens sind die $s_{\Delta Y}$ -Werte in dieser Zeitspanne kleiner, aber niemals größer als die entsprechenden s_{YX} -Werte, was den positiven Einfluß der Bezugsintensitäten auf die Kompensierung der Fluktuationen der Intensitäten der analytischen Linien bestätigt hat. Bei der Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde (Abb. 10) wird der positive Einfluß der Bezugslinienintensität in der gegebenen optimalen Zeitspannweite für die Al/Co, Fe/Co und Mg/Co Linienpaare eindeutig bestätigt. Für das Si/Co-Linienpaar gilt diese Aussage nur teilweise. Der Verlauf der $s_{\Delta Y}$ -Werte des Ca/Co-Linienpaares zeigt, daß die $s_{\Delta Y}$ - und s_{YX} -Werte (Abb. 7 und 8) gleich hoch liegen, was der positive verbessernde Einfluß der Bezugsintensität noch nicht zuläßt.

Schlußfolgerung

Die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Werte der Korrelationskoeffizienten hat die Zeitspannweite von der 2 bis 4 ms als die günstigste festgelegt. In dieser Spannweite erreicht man für die untersuchten Linienpaare meistens entweder „ideale“ oder aber ausreichende Homologiebedingungen, was sich gleichzeitig auch an der Entfaltung der Werte der Standardabweichungen s_{YX} und $s_{\Delta Y}$ bemerkbar macht. Das aber bedeutet, daß vom Standpunkt der relativen Präzision der Konzentrationsbestimmung durch die Ausschaltung der ersten 2 ms der Brennperiode und der ganzen Nachleuchtungsphase die günstigsten analytischen Bedingungen geschaffen werden können.

Literatur

1. Matherny, M., *Z. Anal. Chem.* 209, 293 (1965).
2. Matherny, M., Pliešovská, N. und Rybárová, Ž., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 30, 1303 (1965).
3. Matherny, M. und Poláček, J., *Chem. Zvesti* 24, 265 (1970).
4. Matherny, M. und Poláček, J., *Chem. Zvesti* 24, 278 (1970).
5. Matherny, M., *Proc. XVth Coll. Spectrosc. Internat.*, Vol. III, S. 253. Madrid 1969.
6. Krakovská, E. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 33, 240 (1979).
7. Krakovská, E. und Matherny, M., *Zborník vedeckých prác VŠT v Košiciach*. (Sammelschrift wissenschaftlicher Arbeiten der TH in Košice.) Vol. 1, 285 (1977).
8. Krakovská, E. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 34, 749 (1980).

9. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 25, 407 (1971).
10. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 27, 55 (1973).
11. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 27, 183 (1973).
12. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 25, 431 (1971).
13. Holdt, G. und Strasheim, A., *Appl. Spectrosc.* 14, 64 (1960).
14. Bardocz, A., *J. Opt. Soc. Amer.* 42, 357 (1952).
15. Plško, E., *Chem. Zvesti* 17, 285 (1963).
16. Török, T. und Zimmer, K., *Quantitative Evaluation of Spectrograms by Means of I-Transformation*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
17. Matherny, M., *Kem. Kozlem.* 48, 363 (1977).
18. Plško, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 30, 1246 (1965).
19. Lavrin, A., *Dissertation*. Bergakademie, Ostrava 1975.
20. Matherny, M., *Chem. Zvesti* 24, 112 (1970).
21. Matherny, M., *Spectrosc. Lett.* 6, 711 (1973).

Übersetzt von M. Matherny