

Untersuchung der spektrochemischen Anregung von Pulvermaterialien durch zeitauflösende Technik IV.* Verfolgung des Verlaufs der analytischen Eichgeraden in Abhängigkeit von der Brennphase des Abreißbogens

E. KRAKOVSKÁ und M. MATHERNY

*Lehrstuhl für Chemie der Hüttenmännischen Fakultät der Technischen Hochschule,
CS-043 85 Košice*

Eingegangen am 3. September 1982

Mit Hilfe der zeitauflösenden Technik wurden die Abänderungen der komplexen Parameterwerte der analytischen Eichgeraden in Abhängigkeit von der Brennphase des Wechselstromabreißbogens untersucht. Weiterhin wurden diese Parameterwerte mit Werten von zeitlich nichtaufgelösten analytischen Eichgeraden wie auch mit den Parameterwerten solcher analytischer Eichgeraden verglichen, die ausschließlich die Zeitperiode von 2 bis 5 ms integriert haben. Durch diese Untersuchung wurde die analytisch günstigste Zeitspanne der Brennphase festgelegt.

The variations of analytical calibration straight line complex parameter values in dependence on the A.C. arc burning phase were studied by time-resolving spectrometric technique. These values were compared with identical values of analytical calibration straight lines obtained either without time-resolution or with integration of the burning period from 2 to 5 ms. On the basis of these results, the most advantageous time period of the A.C. arc burning phase from the analytical point of view was determined.

С помощью спектров разрешенных во времени изучалось изменение величин комплексных параметров градуировочных графиков в зависимости от фазы горения дуги переменного тока. В дальнейшем эти параметры сравнивались с подобными параметрами градуировочных графиков, которые были получены без разрешения спектров во времени или интегрированием времени горения от 2 до 5 мс. На основании проведенного исследования было найдено самое выгодное время горения фазы дуги с аналитической точки зрения.

* III. Teil: *Chem. Zvesti* 34, 755 (1980).

Die Plasmatemperaturänderungen [1] in den zeitlich aufgelösten Spektren der MgO-Matrizen haben im Laufe der 5 ms langen Brennperiode des Wechselstromabreibbogens bei 50 Zündungen pro Sekunde und bei anodischer Polarität der Trägerelektrode noch einen Minimumverlauf, und bei 25 Zündungen pro Sekunde schon eine sukzessiv sinkende Tendenz aufgewiesen. Dies bedeutet aber, daß sich die Spektrallinien der analytischen Elemente temperaturspezifisch benehmen. Die Verdampfungsproportionalität [2] zwischen dem analytischen Element (X) und dem Bezugsэлеment (R), ergab wiederum eine elementspezifische Abhängigkeit, die aber ausgeprägter durch die Zündungszahl des Abreibbogens bedingt ist. Diese Erscheinungen sind auf die gegenseitige Beeinflussung der Plasmavolumenzusammensetzung und der Plasmatemperatur zurückzuführen. Speziell ungünstige Verdampfung und Proportionalitätsstörungen wurden für das Al/Co-Linienpaar bei der Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde, sowie für die Ca/Co- und Mg/Co-Linienpaare bei der Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde festgestellt. Die Untersuchungen der Streudiagrammparameterwerte [3] haben die Zeitspanne von 2 bis 4 ms der Brennphase als die günstigste Anregungszeitperiode ergeben.

Da gerade die Parameterwerte der analytischen Eichgeraden äußerst überzeugend die analytische Anwendbarkeit eines Linienpaars ausdrücken, wurden diese Parameterwerte mit der erwähnten Technik für die MgO-Matrix und die Elemente Al, Ca, Fe und Si wiederum unter Anwendung des Co-Bezugselements festgelegt und einer komplexen Bewertung unterworfen.

Experimenteller Teil

Die experimentellen Bedingungen, sowie die vollkommene Auswertungsprozedur der Spektren, sind mit den vorherigen Experimenten [1—3] identisch. Die Parameterwerte der Eichgeraden wurden anhand des Programms CANCEL ACL-MO-78 gewonnen [4]. Bei den Festlegungen der analytischen Eichgeraden wurde konsequent mit sechs Eichkonzentrationen ($K=6$) und vier Wiederholungen ($M=4$) gearbeitet. Die relative Genauigkeit der Eichung kann anhand der Gleichung (1) berechnet werden

$$s(c_{x,r}) = (230 \cdot (s_{\Delta Y} / B_x)) \cdot [(1/K) + 1/(K \cdot M)]^{1/2} \cdot t_{(P,F)} \quad (1)$$

wobei der Multiplikationsfaktor $t_{(P,F)}$ für den Freiheitsgrad $F = (K \cdot M) - 1$ und den Risikofaktor $P = (1 - \alpha)$ aus der Tabelle [5] der Studentischen t -Verteilung für $\alpha = 0,038$ entnommen wird. Durch diesen Multiplikationsfaktor kompensiert man die Störungen bei der Berechnung der $s_{\Delta Y}$ -Werte, die infolge einer eventuell nichtgaußischen Verteilung entstehen können.

Die Ergebnisse der statistischen Berechnungen befinden sich in den Tabellen 1 bis 4. Außer der definierten $s(c_{x,r})$ (%) Werte beinhalten diese Tabellen die folgenden Parameterwerte und Testergebnisse der analytischen Eichgeraden: R (%), Maß der erreichten Korrelation; B_x -Grundparameter, der die relative Empfindlichkeit der analytischen Methode darstellt; $t(B_x)$, Testergebnis der Hypothese $B_x = 1$. Außerdem befinden sich in diesen

Zündungszahl pro Sekunde

Brennperiode ms	50				25			
	R/%	B_x	$t(B_x)=1$ $\alpha=0,01$	$s(c_{x,r})/\%$	R/%	B_x	$t(B_x)=1$ $\alpha=0,99$	$s(c_{x,r})/\%$
0,92—1,27	9,6	0,37	—	± 41,9	20,2	0,39	—	± 27,9
1,27—1,62	25,8	0,66	—	± 23,3	50,7	0,85	—	± 14,0
1,62—1,98	36,3	0,79	—	17,7	71,5	1,07	+	9,3
1,98—2,33	39,5	0,86	—	16,7	79,1	1,32	—	7,4
2,33—2,69	46,6	0,94	+	14,9	83,9	1,37	—	5,6
2,69—3,04	51,4	0,99	+	13,0	84,3	1,47	—	5,6
3,04—3,39	54,2	1,06	+	12,1	83,8	1,50	—	5,6
3,39—3,75	55,8	1,06	+	12,1	85,3	1,61	—	5,6
3,75—4,11	56,7	1,05	+	12,1	85,3	1,59	—	5,6
4,11—4,47	58,2	1,05	+	12,1	88,4	1,62	—	4,7
4,47—4,83	49,0	0,87	—	14,0	87,8	1,84	—	4,7
2,00—5,00	72,9	0,69	—	14,0	88,5	0,82	—	13,0
ohne Zeitauflösung	96,0	0,79	—	14,9	81,0	0,78	—	28,8

Tabelle 2

Veränderungen der Parameterwerte der analytischen Eichgeraden in Abhängigkeit von der Brennperiode für das Ca/Co-Linienpaar

Brennperiode	Zündungszahl pro Sekunde							
	50				25			
ms	R/%	B_x	$t(B_x) = 1$ $\alpha = 0,01$	$s(c_{x,r})/\%$	R/%	B_x	$t(B_x) = 1$ $\alpha = 0,01$	$s(c_{x,r})/\%$
0,92—1,27	82,6	0,75	—	14,9	85,7	1,04	+	14,9
1,27—1,62	83,1	0,91	+	16,1	84,6	1,04	+	14,9
1,62—1,98	87,5	0,82	—	14,0	83,8	1,07	+	15,8
1,98—2,33	88,9	0,65	—	10,2	80,5	1,05	+	17,7
2,33—2,69	94,0	0,60	—	7,4	77,8	1,06	+	19,5
2,69—3,04	91,3	0,60	—	8,4	78,1	1,06	+	18,6
3,04—3,39	87,9	0,56	—	8,4	78,0	1,02	+	18,6
3,39—3,75	95,5	0,51	—	6,5	84,0	1,03	+	15,8
3,75—4,11	96,1	0,48	—	6,5	86,7	1,01	+	14,0
4,11—4,47	91,0	0,44	—	8,4	66,7	0,73	—	23,3
4,47—4,83	71,6	0,42	—	17,7	62,1	0,69	—	71,6
2,00—5,00	93,7	0,64	—	9,3	90,8	0,89	—	16,7
ohne Zeitauflösung	96,8	1,14	—	13,0	92,0	1,04	+	17,7

Zündungszahl pro Sekunde

Brennperiode	50				25			
	ms	R/%	B_x	$t(B_x)=1$ $\alpha=0,01$	$s(c_{x,r})/\%$	R/%	B_x	$t(B_x)=1$ $\alpha=0,01$
0,92—1,27	13,4	0,35	—	9,3	64,5	0,75	—	6,5
1,27—1,62	75,8	1,27	—	4,7	82,6	1,05	+	6,5
1,62—1,98	84,3	1,47	—	3,7	70,3	0,90	—	6,5
1,98—2,33	86,4	1,42	—	3,7	77,5	1,00	+	6,5
2,33—2,69	83,6	1,13	+	4,7	76,6	1,05	+	5,6
2,69—3,04	80,5	1,11	+	3,7	77,0	1,04	+	4,7
3,04—3,39	80,1	1,13	+	4,7	77,6	1,07	+	4,7
3,39—3,75	78,8	1,25	—	3,7	73,3	1,00	+	5,6
3,75—4,11	82,6	1,30	—	2,8	72,9	1,25	—	5,6
4,11—4,47	87,1	1,37	—	2,8	71,0	1,49	—	6,5
4,47—4,83	88,9	1,40	—	6,5	51,1	0,94	—	8,4
2,00—5,00	82,7	1,25	—	11,2	76,9	1,03	+	5,6
ohne Zeitauflösung	85,0	0,87	—	11,2	67,0	0,75	—	19,5

Tabelle 4

Veränderungen der Parameterwerte der analytischen Eichgeraden in Abhängigkeit von der Brennperiode für das Si/Co-Linienpaar

Brennperiode	Zündungszahl pro Sekunde							
	50				25			
	R/%	B_x	$t(B_x) = 1$ $\alpha = 0,01$	$s(c_{x,r})/\%$	R/%	B_x	$t(B_x) = 1$ $\alpha = 0,01$	$s(c_{x,r})/\%$
ms								
0,92—1,27	87,2	0,82	—	11,2	62,6	0,51	—	27,9
1,27—1,62	96,9	0,97	+	6,5	88,9	0,67	—	12,1
1,62—1,98	96,6	1,03	+	7,4	92,3	0,73	—	10,2
1,98—2,33	98,1	1,04	+	5,6	93,0	0,74	—	10,2
2,33—2,69	97,8	1,07	+	5,6	93,2	0,74	—	10,2
2,69—3,04	97,2	1,06	+	6,5	95,2	0,78	—	8,4
3,04—3,39	95,0	1,04	+	7,4	94,0	0,72	—	8,4
3,39—3,75	95,6	0,98	+	7,4	94,3	0,75	—	8,4
3,75—4,11	95,6	0,96	+	7,4	95,7	0,80	—	7,4
4,11—4,47	95,2	0,94	+	7,4	95,8	0,82	—	7,4
4,47—4,83	96,8	1,02	+	6,5	89,0	1,08	+	6,5
2,00—5,00	94,1	1,08	+	6,5	94,2	0,87	—	8,4
ohne Zeitauflösung	97,5	0,98	+	5,6	92,2	0,88	—	13,0

Tabellen auch die Parameterwerte der analytischen Eichgeraden von Spektren, die entweder ohne Zeitauflösung [6] oder durch die zeitliche Integrierung der Brennphase von 2 bis 5 ms erhalten wurden.

Diskussion

Bei der spektrochemischen Interpretation der Parameterwerte der analytischen Eichgeraden muß in erster Reihe erwähnt werden, daß die Ca-Linie eine Linie mit Ionencharakter (II) ist, wogegen alle anderen Linien einen Atomcharakter (I) besitzen. Weiterhin kann man bei der Bewertung der Parameterwerte aller analytischen Eichgeraden feststellen, daß von 0,92 ms, wo die erste meßbare Schwärzung auftritt, bis 1,98 ms, manchmal bis 2,33 ms sich alle Parameterwerte sukzessiv verbessern. Die Zeitspanne von 1,98 bis 4,11 ms, manchmal bis 4,47 ms, zeichnet sich durch ziemlich ausgeglichene Wertungsparameter aus. Ähnliche Feststellungen wurden auch in Zusammenhang mit der Auswertung der Streudiagramme erhalten [3, 6]. Die letzten zwei registrierbaren Zeitperioden von 4,11 bis 4,83 ms, wo die letzten meßbaren Schwärzungen vorliegen, zeichnen sich meistens wiederum durch durchaus ungünstige Wertungsparameter aus. Die Intensitätsraten dieser Zeitperioden [1] sind aber so gering, daß die integralen Intensitätswerte der Spektrallinien in der Zeitperiode von 2 bis 5 ms nur unbedeutend beeinflusst werden.

Die Abänderungen der B_x -Werte sind eng an die Abänderungen der Selbstabsorptionsprozesse gebunden [7]. Teilweise spielen aber auch die elementspezifischen Störungen der Verdampfungsprozesse mit, die letzten Endes die Proportionalität der Verdampfung des analytischen Elements und des Bezugslements verstellen [8]. Diese B_x -Werte die signifikant höher sind als Eins, weisen prägnant auf zeitliche elementspezifische Störungen der Verdampfungsprozesse [9, 10] hin.

Das Al/Co-Linienpaar (Tabelle 1) weist in der festgelegten optimalen Zeitspanne günstigere Werte bei 25 Zündungen pro Sekunde als bei 50 Zündungen auf. Der Parameter B_x erreicht in der Zeitspanne von 2,33 bis 4,47 ms noch mit Eins signifikant übereinstimmende Werte, aber die Werte der relativen Präzision der Konzentrationsbestimmung $s(c_{x,r})$ (%) sinken bis auf die Grenze von ca. 18 %. Der Vergleich der Präzisionswerte der optimalen Zeitspanne mit den Parameterwerten der integrierten Expositionen der Zeitspanne von 2 bis 5 ms sowie mit den Parameterwerten, die ohne Zeitauflösung gewonnen wurden, erbrachte keine signifikanten Unterschiede in der analytischen Präzision. Die Parameterwerte B_x zeigen eine signifikante Verbesserung, die Werte der Maße der Korrelation R liegen dagegen bei 25 Zündungen pro Sekunde günstiger als bei 50 Zündungen.

Die Parameterwerte des Ca/Co-Linienpaars weisen im Vergleich mit allen anderen Parameterwerten der untersuchten Linienpaare eine teilweise Anomalie

auf. Bei diesem Linienpaar (Tabelle 2) erreicht man nur bei 25 Zündungen pro Sekunde von 0,92 bis 4,11 ms mit Eins signifikant übereinstimmende B_x -Werte. Die höhere Zündungszahl führte zu einer signifikanten Erniedrigung der B_x -Parameterwerte. Die $s(c_{x,r})$ (%) Werte liegen für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde in der Zeitspanne von 1,98 bis 4,47 ms unterhalb von ca. 10 %, was vom analytischen Gesichtspunkt noch eine günstige Lage darstellt. Die Reduzierung der Zündungszahl auf 25 hat aber die Präzisionswerte erheblich verschlechtert; diese schwanken zwischen 14 bis 20 %, was auf ungünstigere Anregungsbedingungen deuten dürfte.

Die Parameterwerte des Fe/Co-Linienpaars stellen von der ganzen Serie der untersuchten Linienpaare die günstigsten Werte dar. Dieses Phänomen ist möglicherweise auf die chemische sowie spektrochemische Verwandtschaft dieser Elemente zurückzuführen. Im Grunde genommen kann man die Werteserien, die für die zwei Zündungszahlen gewonnen wurden im Rahmen der Meßgenauigkeit als übereinstimmende Werte betrachten. Bei 25 Zündungen pro Sekunde erreicht man prinzipiell von 1,27 bis 3,75 ms mit Eins signifikant übereinstimmende B_x -Werte und zwar bei einer gleichzeitig günstigen relativen Präzision der Konzentrationsbestimmung. Nur das Maß der Korrelation liegt bei der Anregung mit der niedrigeren Zündungszahl unterhalb von 80 %. Der Vergleich der Parameterwerte mit den Werten, die in Spektren ohne Zeitauflösung sowie mit einer Integrierung der Zeitspanne von 2 bis 5 ms gewonnen wurden, bestätigt wiederum, daß die beiden Zündungszahlen eine äußerst ähnliche Anregungsbedingung gewährleisten.

Letztens, die Parameterwerte der analytischen Eichgeraden des Si/Co-Linienpaars bestätigen überzeugend, daß die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde, wo immer 5 ms lange Brennphasen mit 15 ms langen Ruhephasen abwechseln, die günstigste Anregungsbedingung für die untersuchte Matrix und Linienpaarkombination bietet. Die Werte der relativen Präzision der Konzentrationsbestimmung bei einem gleichzeitig hohen Maß der Korrelation liegen zwischen den Grenzen von 5,6 bis 7,4 %, was für die analytische Bestimmung eine akzeptable Spannweite ist.

Schlußfolgerung

Die komplexe Untersuchung der spektrochemischen Eigenschaften der Elemente Al, Ca, Fe und Si in der MgO-Matrix (Periklas-Matrix) durch zeitauflösende Technik hat folgende Endergebnisse geliefert. Die Temperaturänderungen [1, 6] im Laufe einer 5 ms langen Brennphase sind vom spektrochemischen Charakter und der Konzentration des zugegebenen thermometrischen Elements abhängig. Deshalb ist zu empfehlen solche Messungen anhand der Intensitätsverhältnisse der

zuständigen Mg-Linien durchzuführen, da dieses Element in der untersuchten Matrix das Hauptelement darstellt. Dadurch erreicht man solche Temperaturwerte für die Plasmadiagnostik, die annähernd anwendbar sind; leider sind diese Werte mehr für die Plasmahülle als für den Bogenkern maßgebend. Die Reduzierung der Zündungen von 50 bis 25 pro Sekunde ändert den Temperaturverlauf im Rahmen der Brennphase. Diese hat bei 50 Zündungen noch einen schwachen Minimumverlauf bei 3,01 ms, dagegen bei 25 Zündungen pro Sekunde schon einen sukzessiv sinkenden Charakter. In diesem Fall hat die zeitauflösende Technik ermöglicht festzustellen, daß die bei 25 Zündungen pro Sekunde auftretende 35 ms lange Brennphase nur in der Zündungsperiode eine ca. $5 \cdot 10^3$ — $6 \cdot 10^3$ K hohe Bogentemperatur gewährleistet hat.

Die Untersuchung des Intensitätsverlaufs [2] der Spektrallinien in der 5 ms langen Brennphase hat immer zu Abhängigkeiten mit Maximumverlauf geführt. Diese Maxima befinden sich zwischen 3 bis 4 ms. Die Proportionalität der Verdampfung zwischen dem analytischen Element und dem Bezugselement, gesehen anhand der Verdampfungsbezugskurven, ist bei 50 Zündungen pro Sekunde im Rahmen der Meßgenauigkeit fast ungestört und proportional, was für die Bogenstabilität äußerst wichtig ist.

Die Untersuchung anhand der Streudiagrammtechnik [3, 6] hat bestätigt, daß die Zeitspanne von 2 bis 4 ms die günstigste Brennperiode der Abreibbogenanregung darstellt. Der bevorzugte Charakter dieser Brennphase ist unabhängig von der Zahl der Zündungen des Abreibbogens. In dieser Zeitspanne erreicht man entweder "ideale" oder aber mindestens "ausreichende" Homologiebedingungen. Die Werte der Standardabweichungen $s_{\Delta Y}$ sind in dieser Zeitperiode meistens signifikant kleiner als die $s(Y_X)$ -Werte, was den positiven Einfluß der Bezugslinienintensität auf den Auswertungsprozeß bestätigt hat.

Schließlich hat die Untersuchung der Parameterwerte der analytischen Eichgeraden, die wiederum anhand der zeitauflösenden Technik gewonnen wurden, die positive Auswirkung der Anwendung des Abreibbogens mit 50 Zündungen pro Sekunde auf die analytische Konzentrationsbestimmung bestätigt. Die Zeitperiode von 2 bis 4,5 ms wurde wiederum als die günstigste Spannweite gefunden. Diese Technik verbessert die Präzision der Konzentrationsbestimmung auch bei der Spurenelementbestimmung [11], die Nachweisbarkeit dagegen nur ausnahmsweise. Die Linearität der Eichgeraden wurde anhand der Prüfung der Dichte der experimentellen ΔY -Werte um den zuständigen theoretischen $\widehat{\Delta Y}$ -Wert kontrolliert. Diese Testprüfungen haben bewiesen, daß in der Zeitspanne von 2 bis 4 ms, in Fällen wenn gleichzeitig das Maß der Korrektur mindestens den Wert 75 % erreichte, die verlangte Linearität für die 99 %ige statistische Sicherheit bestätigt wurde.

Literatur

1. Krakovská, E. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 33, 240 (1979).
2. Krakovská, E. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 34, 749 (1980).
3. Krakovská, E. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 34, 755 (1980).
4. Matherny, M. und Ondáš, J., *Anal. Chem. Acta* 133, 137 (1981).
5. Eckschlager, K. und Štěpánek, V., *Information Theory as Applied to Chemical Analysis*. J. Wiley & Sons, New York 1979.
6. Matherny, M., *Proc. XVth Coll. Spectrosc. Internat.*, Vol. III, S. 253. Iberica-Tarragona, Madrid 1969.
7. Flórián, K., Juričková, V. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 25, 421 (1971).
8. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* 25, 407 (1971).
9. Nagibina, I. M. und Prokofjev, V. K., *Spektral'nij analiz i tehnika spektroskopii*. Mašgiz, Moskau 1963.
10. Špicin, S. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* 14, 677 (1950).
11. Krakovská, E., *Zbornik vedeckých prác VŠT v Košiciach*. (Sammelschrift wissenschaftlicher Arbeiten der TH in Košice.) S. 79. Verlag Alfa, Bratislava 1979.

Übersetzt von M. Matherny