

**Studium des Einflusses von elektrischen Parametern
des Wechselstromabreißbogens auf den Anregungsprozeß
bei Atomemissionsspektren. III.***
**Untersuchung der Veränderungen der analytischen Geraden
in Abhängigkeit von der Elektrodenpolarität und der Zündungszahl**

^aK. FLÓRIÁN, ^bV. JURÍČKOVÁ und ^aM. MATHERNY

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

^b*Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der P. J. Šafárik-Universität, Košice*

Eingegangen am 27. Dezember 1970

In der vorliegenden Arbeit werden die Veränderungen der Parameter der analytischen Geraden Al, Ca, Fe und Si in einer MgO-Matrix unter Benützung von Co als Bezugselement untersucht. Diskutiert werden der Einfluß einer Reduktion der Zündungszahl und der Änderung der Elektrodenpolarität auf einige Parameter der analytischen Geraden, sowie die wahrscheinlichen Ursachen der beobachteten Veränderungen.

In the present work the changes of the analytical curves parameters are followed for Al, Ca, Fe, and Si in MgO-matrix. Cobalt was used as a reference element. The influence of the pulse number reduction and the electrode polarity changes on some parameters of analytical curves is discussed. The probable explanations of the observed changes are presented.

Die Bestimmung der analytischen Konzentration verläuft bei den sog. indirekten instrumentellen Methoden niemals unmittelbar, sondern immer über eine gemessene physikalische Größe [1]. Die Abhängigkeit der gemessenen Größe von der Konzentration ist durch eine Funktion

$$G = f(C_x) \quad (1)$$

ausgedrückt, wo G die gemessene Größe und C_x die Konzentration des Elements in der Probe darstellt. Bei der Spektralanalyse ist die gemessene Größe oft die Schwärzung, welche durch die Intensität der Spektrallinie des angeregten Elements gegeben ist. Die Abhängigkeit der von der Schwärzung abgeleiteten Intensität von der Konzentration beschreibt die *Lomakin—Scheibe*-Beziehung [2, 3], welche in der Spektralanalyse am häufigsten in ihrer logarithmischen Form verwendet wird

$$Y = A + B \log C_x. \quad (2)$$

* Vorgetragen an der Sitzung des Ungarischen Arbeitskreises für Emissionsspektroskopie, Universität-Veszprém, Juni 1970.

Durch Anwendung der von Gerlach [4, 5] eingeführten Methode des Bezugselements und durch eine weitere kleine Umformung [6] erhält man die Beziehung

$$\Delta Y = A_{x,r} + B_x \log C_x, \quad (3)$$

welche die diskutierte Funktionsabhängigkeit für eine bestimmte Konzentrationsbreite mit genügender Genauigkeit definiert.

Die Konstruktion der durch die Gleichung (3) definierten analytischen Geraden ermöglicht das Rechenprogramm AF-LM-69 [7], welches diese Gerade aus der Matrix der experimentell gewonnenen ΔY_i -Werte und aus den zugehörigen bestimmten Massenverhältnissen $C_{x,i}$ mit Hilfe der Kleinsten-Wurzel-Methode festlegt. Die Berechnung besteht aus der Ermittlung der Koeffizienten B_x und der entsprechenden Standardabweichung s_{B_x} ; weiter aus der Berechnung des Korrelationskoeffizienten r und seiner Standardabweichung s_r . Außer den angeführten Werten ist noch der Parameter s_c/C der sog. Variationskoeffizient zu berechnen, welcher eigentlich die relative Standardabweichung der Bestimmung des Massenverhältnisses ist. Die Berechnung wird durch statistische Teste ergänzt, die ermöglichen mit einer 95%igen statistischen Sicherheit zu entscheiden, ob der gewonnene Wert des Parameters B_x statistisch signifikant von Eins abweicht und ob der Wert des Korrelationskoeffizienten mit einer 99,9%igen statistischen Sicherheit signifikant mit Null übereinstimmt.

Experimenteller Teil

Die Spektren wurden mit dem Gitterspektrograph PGS-2 im Wellenlängenbereich von 250 bis 330 nm in zweiter Ordnung aufgenommen. Die allgemeinen, optischen und Anregungsbedingungen stimmen mit denselben, in der Arbeit [8] angeführten, überein. Für die Konstruktion der analytischen Geraden wurden Sintermagnesite verwendet, deren Zusammensetzung mit Hilfe der chemischen und auch thermometrischen Schnellanalyse auf dem Gerät DIRECTHERMOM [9] kontrolliert wurde. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Die Proben für die spektrochemische Untersuchung wurden im Verhältnis 1 : 9 mit Graphit vermischt; der beigemengte Graphit wies einen Gehalt von 0,30% Co_3O_4 auf, dessen Linien als Bezugslinien verwendet wurden. Die so aufbereiteten Proben regte man unter denselben Bedingungen an, wie in der Arbeit [8] beschrieben wurde. Durch

Tabelle 1

Zusammensetzung der angewendeten Proben von Sintermagnesiten

Probe	Komponente				
	SiO_2 [%]	Fe_2O_3 [%]	Al_2O_3 [%]	CaO [%]	MgO [%]
Mg-0	3,58	6,40	0,73	2,46	86,11
Mg-1	1,65	7,00	0,60	2,26	87,72
Mg-2	6,23	6,41	3,63	2,91	80,79
Mg-3	3,09	13,51	2,00	3,02	77,65
Mg-4	1,59	4,60	2,52	6,27	84,35
Mg-5	2,70	7,00	1,31	13,20	74,80

stufenweises Herabsetzen der Zündungszahl von 100 auf 50 und 25, sowie durch Kombinieren von (\pm) Polarität und \oplus und \ominus Polarität der Trägerelektrode wurden die schon diskutierten sieben Anregungstypen [8] geschaffen. Die untersuchten Spektrallinien und ihre Parameter laut Literaturangaben [10, 11] zeigt Tabelle 2. Die Spektren wurden mikrophotometrisch ausgewertet, die Schwärzungswerte wurden mit Hilfe der l -Trans-

Tabelle 2

Verwendete Spektrallinien und deren Parameter

Element	Wellenlänge λ [nm]	Intensität im Cu-Bogen	Ionisations- spannung [eV]	Anregungs- spannung [eV]
<i>Analytische Linien</i>				
Al I	308,22	320	5,99	4,02
Ca II	315,89	20	6,11	7,05
Fe I	272,09	120	7,36	4,61
Fe I	281,33	42	7,86	5,32
Fe I	302,05	60	7,86	4,19
Si I	250,69	170	8,15	4,95
Si I	251,61	360	8,15	4,95
Si I	288,16	260	8,15	5,08
<i>Bezugslinien</i>				
Co I	304,40	160	7,88	4,07
Co I	306,18	90	7,88	4,15

formation [12] umtransformiert und die errechneten Werte $\Delta l \equiv \Delta Y$ dienen zusammen mit den zugehörigen Massenverhältniswerten als Eingangsangaben für die Berechnung nach dem Rechenprogramm [7]. Die Parameter der analytischen Geraden für alle untersuchten Spektrallinienpaare und die gewählten Anregungsbedingungen zeigen die Tabellen 3–6.

Diskussion

Die Diskussion der erreichten Ergebnisse soll zweckmäßigerweise nach den einzelnen untersuchten Elementen in vier Abschnitte eingeteilt werden.

Bei (\pm) Polarität der Trägerelektrode und einer von 100 bis auf 25 pro Sekunde herabgesetzten Zündungszahl kann bei den Si-Linien (Tabelle 3) eine Verschlechterung und teilweise ein stufenweises Sinken der erreichten Werte der Parameter B_x beobachtet werden. Am deutlichsten kommt dieser Umstand bei der analytischen Linie Si 250 zum Ausdruck, weniger markant bei der Linie 251, wogegen bei der Linie 288 fast überhaupt keine Veränderungen zu beobachten sind. Im letzteren Fall bestätigt der statistische Test für alle untersuchten Anregungsbedingungen eine Übereinstimmung des erreichten Wertes B_x mit Eins. Bei der Mehrzahl der untersuchten Fälle kommt es bei (\pm) Polarität durch Herabsetzen der Zündungszahl auch zu einer Verschlechterung des Wertes s_c/C , welche bei dem Linienpaar Si 251/Co 306 am ausgeprägtesten in Erscheinung tritt. Gleichzeitig verschlechtert sich bei diesem Linienpaar auch deutlich der $s_{\Delta Y}$ -Wert. Bei \oplus resp. \ominus Polarität der Trägerelektrode

Tabelle 3

Parameter der analytischen Geraden des Si/Co-Linienpaars

Polarität der Trägerelektrode	(±)	(±)	(±)	⊖	⊖	⊕	⊕
Zündungszahl pro Sekunde	100	50	25	50	25	50	25
<i>Analytisches Linienpaar Si 250/Co 304</i>							
B_x	1,08	1,28	0,87	0,98	1,02	1,10	0,87
s_{B_x}	0,06	0,07	0,06	0,03	0,05	0,05	0,06
$t_{B_x} = 1$	+	—	—	+	+	+	—
r	0,96	0,97	0,95	0,99	0,97	0,98	0,95
s_r	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
s_C/C [%]	±12,21	±10,31	±13,65	±7,16	±10,95	±9,11	±14,69
<i>Analytisches Linienpaar Si 250/Co 306</i>							
B_x	1,05	1,26	0,69	0,98	1,12	1,06	0,88
s_{B_x}	0,04	0,06	0,06	0,04	0,04	0,06	0,06
$t_{B_x} = 1$	+	—	—	+	—	+	+
r	0,98	0,98	0,88	0,98	0,99	0,97	0,95
s_r	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02
s_C/C [%]	±7,70	±9,45	±24,62	±8,60	±8,26	±10,93	±15,41
<i>Analytisches Linienpaar Si 251/Co 304</i>							
B_x	1,00	0,99	0,63	0,81	0,84	0,82	0,85
s_{B_x}	0,05	0,05	0,07	0,04	0,03	0,06	0,05
$t_{B_x} = 1$	+	+	—	—	—	—	—
r	0,97	0,97	0,88	0,97	0,99	0,95	0,97
s_r	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,02	0,01
s_C/C [%]	±10,81	±11,59	±23,51	±11,96	±7,22	±15,33	±12,15
<i>Analytisches Linienpaar Si 251/Co 306</i>							
B_x	0,95	0,97	0,65	0,80	0,89	0,78	0,86
s_{B_x}	0,05	0,06	0,07	0,04	0,04	0,06	0,05
$t_{B_x} = 1$	+	—	—	—	—	—	—
r	0,96	0,96	0,88	0,97	0,98	0,95	0,96
s_r	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,02	0,02
s_C/C [%]	±12,09	±12,62	±23,56	±11,35	±9,40	±15,45	±12,77
<i>Analytisches Linienpaar Si 288/Co 304</i>							
B_x	0,90	1,10	0,89	1,11	0,95	0,98	0,88
s_{B_x}	0,06	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,06
$t_{B_x} = 1$	+	+	+	—	+	+	+
r	0,95	0,98	0,98	0,98	0,96	0,99	0,95
s_r	0,002	0,01	0,01	0,01	0,004	0,01	0,02
s_C/C [%]	±14,16	±8,06	±8,49	±8,25	±12,30	±6,20	±14,23
<i>Analytisches Linienpaar Si 288/Co 306</i>							
B_x	0,92	1,09	0,91	1,07	1,01	0,94	0,92
s_{B_x}	0,06	0,05	0,05	0,04	0,05	0,03	0,05
$t_{B_x} = 1$	+	+	+	+	+	+	+
r	0,95	0,98	0,96	0,98	0,97	0,99	0,96
s_r	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
s_C/C [%]	±15,16	±9,13	±12,25	±9,22	±10,94	±6,88	±12,74

Tabelle 4

Parameter der analytischen Geraden des Fe/Co-Linienpaars

Polarität der Trägerelektrode	(±)	(±)	(±)	⊖	⊖	⊕	⊕
Zündungszahl pro Sekunde	100	50	25	50	25	50	25
<i>Analytisches Linienpaar Fe 272/Co 304</i>							
B_x	0,72	0,61	0,28	0,54	0,49	0,78	0,62
s_{B_x}	0,07	0,11	0,06	0,08	0,14	0,06	0,11
$t_{B_x} = 1$	—	—	—	—	—	—	—
r	0,89	0,75	0,67	0,81	0,58	0,93	0,76
s_r	0,04	0,09	0,11	0,07	0,13	0,03	0,08
s_C/C [%]	±14,89	±26,31	±33,65	±21,31	±41,66	±11,30	±25,29
<i>Analytisches Linienpaar Fe 272/Co 306</i>							
B_x	0,75	0,61	0,22	0,56	0,44	0,76	0,73
s_{B_x}	0,09	0,10	0,08	0,09	0,15	0,10	0,10
$t_{B_x} = 1$	—	—	—	—	—	—	—
r	0,86	0,77	0,49	0,77	0,52	0,85	0,83
s_r	0,05	0,08	0,15	0,08	0,15	0,06	0,06
s_C/C [%]	±17,16	±24,26	±52,68	±24,25	±49,10	±18,50	±19,70
<i>Analytisches Linienpaar Fe 281/Co 304</i>							
B_x	1,05	1,28	0,86	0,96	0,84	1,16	0,87
s_{B_x}	0,07	0,13	0,13	0,09	0,10	0,06	0,15
$t_{B_x} = 1$	+	—	+	+	+	—	+
r	0,95	0,90	0,80	0,91	0,86	0,97	0,76
s_r	0,02	0,04	0,07	0,04	0,05	0,01	0,08
s_C/C [%]	±9,37	±15,61	±22,58	±13,72	±17,84	±7,46	±25,27
<i>Analytisches Linienpaar Fe 281/Co 306</i>							
B_x	1,07	1,26	0,80	0,95	0,79	1,12	0,97
s_{B_x}	0,07	0,12	0,11	0,10	0,11	0,09	0,13
$t_{B_x} = 1$	+	—	+	+	+	+	+
r	0,95	0,91	0,82	0,89	0,83	0,93	0,83
s_r	0,02	0,04	0,07	0,04	0,06	0,03	0,06
s_C/C [%]	±9,36	±13,63	±20,67	±15,41	±19,53	±11,24	±19,93
<i>Analytisches Linienpaar Fe 302/Co 304</i>							
B_x	0,78	0,58	0,28	0,41	0,37	0,87	0,50
s_{B_x}	0,07	0,06	0,04	0,07	0,05	0,07	0,07
$t_{B_x} = 1$	—	—	—	—	—	—	—
r	0,91	0,89	0,83	0,75	0,84	0,92	0,82
s_r	0,03	0,04	0,06	0,09	0,06	0,03	0,07
s_C/C [%]	±13,45	±15,29	±20,08	±25,93	±19,86	±12,36	±20,72
<i>Analytisches Linienpaar Fe 302/Co 306</i>							
B_x	0,80	0,57	0,23	0,41	0,32	0,84	0,66
s_{B_x}	0,09	0,06	0,06	0,06	0,06	0,10	0,08
$t_{B_x} = 1$	—	—	—	—	—	+	—
r	0,86	0,82	0,63	0,82	0,74	0,85	0,86
s_r	0,05	0,07	0,12	0,06	0,09	0,05	0,05
s_C/C [%]	±17,42	±20,35	±36,18	±20,81	±26,75	±18,16	±17,40

sind keine wesentlicheren Veränderungen der Werte B_x , s_{AY} , und s_c/C durch Herabsetzung der Zündungszahl von 50 pro Sekunde auf 25 pro Sekunde zu beobachten. Die Werte der untersuchten Parameter sind bei gleicher Zündungszahl beinahe gleich ohne Rücksicht auf die Polarität, und bis auf die Linienpaare Si 251/Co 304 und Si 251/Co 306 sind die bei 50 Zündungen pro Sekunde und \oplus resp. \ominus Polarität der Trägerelektrode erreichten Werte besser, als die bei gleicher Zündungszahl und (\pm) Polarität. Bei 25 Zündungen pro Sekunde gilt die oben gemachte Feststellung bereits ausnahmslos für alle untersuchten Linienpaare. Die günstigsten Parameter der analytischen Geraden wurden bei \oplus Polarität der Trägerelektrode und 50 Zündungen pro Sekunde für die Kombination beider Co-Bezugslinien mit der Linie Si 288 erzielt. Diese Linie weist von allen untersuchten Si-Linien die höchste Anregungsspannung auf.

Bei der Untersuchung der Parameterveränderungen der analytischen Geraden der Fe-Linien (Tabelle 4) wurde bei (\pm) Polarität eine deutliche Verschlechterung der Werte des Parameters B_x in Abhängigkeit von der Verminderung der Zündungszahl beobachtet. Die analytische Linie Fe 281 stellt zum Teil eine Ausnahme dar. Diese Linie weist die höchste Anregungsspannung auf und der statistische Test bestätigt in der Mehrzahl der Fälle eine Übereinstimmung der erzielten B_x -Werte mit Eins. Die Verschlechterung des Wertes B_x wird von einem ausgeprägten Verschlechtern des Parameters s_c/C begleitet, dessen Wert im Extremfall $\pm 50\%$ überragt. Bei \oplus resp. \ominus Polarität der Trägerelektrode und 50 Zündungen pro Sekunde sind wesentliche Differenzen zwischen den B_x -Werten bemerkbar. Bei \oplus Polarität der Trägerelektrode werden immer günstigere B_x -Werte erzielt, als bei gleicher Zündungszahl und (\pm) Polarität. Ähnliche Unterschiede können auch bei 25 Zündungen pro Sekunde beobachtet werden. Hier sind jedoch die bei \oplus Polarität sowie \ominus Polarität gewonnenen B_x -Werte bereits günstiger als die Werte, welche bei der gleichen Zündungszahl und (\pm) Polarität gewonnen werden. Die günstigsten Parameterwerte der analytischen Geraden wurden für den folgenden Typ der Anregungsbedingungen erreicht: (\pm) Polarität und 100 Zündungen pro Sekunde, u. zw. für die analytische Linie Fe 281; fast ähnliche Ergebnisse wurden bei allen weiteren Fe-Spektrallinien unter den Anregungsbedingungen \oplus Polarität der Trägerelektrode und 50 Zündungen pro Sekunde erzielt.

Bei Al (Tabelle 5) können keine ausgeprägten Veränderungen der Parameterwerte der analytischen Geraden beobachtet werden. Mit Ausnahme von drei Fällen unterscheiden sich die erzielten B_x -Werte signifikant von Eins; bei (\pm) Polarität der Trägerelektrode kommt es zwar durch Reduzieren der Zündungszahl zu einer Verbesserung der B_x -Werte, welche aber — außer bei dem Paar Al 308/Co 304 bei \pm Polarität und 25 Zündungen pro Sekunde — nicht besonders ausgeprägt ist. Ebenso wenig sind die Veränderungen der Parameterwerte s_{AY} und s_c/C ausgeprägt. Insgesamt kann bei der Al-Linie keine deutliche Gesetzmäßigkeit beobachtet werden, aber trotzdem wurden die günstigsten Werte dieser beiden Parameter bei 50 Zündungen pro Sekunde und \ominus Polarität erzielt.

Zu der Ca-Linie (Tabelle 6) ist zu bemerken, daß es sich um eine Ionenlinie handelt, für welche wahrscheinlich die für Atomlinien bestimmten Analogien nicht ganz gelten. Bei (\pm) Polarität und Reduktion der Zündungszahl kann eine ziemlich markante Verbesserung des B_x -Wertes beobachtet werden, welcher sich bei 25 Zündungen pro Sekunde bereits nicht mehr signifikant von Eins unterscheidet. Die bei 50 Zündungen pro Sekunde und \oplus resp. \ominus Polarität der Trägerelektrode erzielten Werte der untersuchten Parameter unterscheiden sich untereinander nicht

Tabelle 5

Parameter der analytischen Geraden des Al/Co-Linienpaars

Polarität der Trägerelektrode	(±)	(±)	(±)	⊖	⊖	⊕	⊕
Zündungszahl pro Sekunde	100	50	25	50	25	50	25
<i>Analytisches Linienpaar Al 308/Co 304</i>							
B_x	0,75	0,88	0,94	0,72	0,89	0,79	0,78
s_{B_x}	0,05	0,03	0,04	0,02	0,06	0,03	0,07
$t_{B_x} = 1$	—	—	+	—	+	—	—
r	0,95	0,98	0,98	0,98	0,93	0,98	0,90
s_r	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03
s_C/C [%]	±20,47	±12,71	±14,44	±12,69	±25,33	±15,31	±31,05
<i>Analytisches Linienpaar Al 308/Co 306</i>							
B_x	0,71	0,86	0,90	0,74	0,93	0,76	0,85
s_{B_x}	0,05	0,03	0,05	0,02	0,06	0,03	0,07
$s_{B_x} = 1$	—	—	—	—	+	—	—
r	0,93	0,99	0,97	0,99	0,95	0,97	0,91
s_r	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03
s_C/C [%]	±25,12	±11,04	±17,53	±9,48	±23,02	±16,78	±29,93

Tabelle 6

Parameter der analytischen Geraden des Ca/Co-Linienpaars

Polarität der Trägerelektrode	(±)	(±)	(±)	⊖	⊖	⊕	⊕
Zündungszahl pro Sekunde	100	50	25	50	25	50	25
<i>Analytisches Linienpaar Ca 315/Co 304</i>							
B_x	1,11	1,18	0,98	1,10	0,93	1,14	1,04
s_{B_x}	0,05	0,06	0,03	0,04	0,03	0,04	0,05
$t_{B_x} = 1$	—	—	+	—	—	—	+
r	0,97	0,97	0,98	0,98	0,99	0,98	0,96
s_r	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
s_C/C [%]	±16,88	±17,25	±12,90	±13,16	±11,18	±13,58	±19,31
<i>Analytisches Linienpaar Ca 315/Co 306</i>							
B_x	1,14	1,15	0,99	1,12	0,93	1,19	1,06
s_{B_x}	0,05	0,05	0,03	0,04	0,03	0,04	0,07
$t_{B_x} = 1$	—	—	+	—	—	—	+
r	0,97	0,97	0,98	0,98	0,99	0,99	0,94
s_r	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
s_C/C [%]	±16,87	±16,51	±12,38	±11,52	±10,66	±11,36	±24,15

wesentlich und sind geringfügig günstiger als die Werte, welche bei gleicher Zündungszahl und (\pm) Polarität erreicht wurden. Bei 25 Zündungen pro Sekunde kann eine gewisse Disharmonie zwischen den erreichten B_x -Werten einerseits und den Werten s_{dV} und s_c/C andererseits beobachtet werden. Die erstgenannten sind günstiger bei \oplus Polarität der Trägerelektrode, die zweiten bei \ominus Polarität derselben; immer aber ähneln sie den bei (\pm) Polarität erreichten Werten. Die günstigsten Parameter der analytischen Geraden wurden bei (\pm) Polarität und 25 Zündungen pro Sekunde erzielt.

Bei der Bemühung um eine Erklärung der beobachteten Veränderungen der Richtungstangenten der analytischen Geraden — der B_x -Parameter — in Abhängigkeit von der Veränderungen der Anregungsbedingungen ist von der Tatsache auszugehen, daß Werte von Richtungstangenten analytischer Geraden, welche von Eins abweichen, keine Seltenheit sind [13]. Als Ursache, daß diese Werte nicht mit Eins übereinstimmen, können, falls die Richtungstangenten kleiner als Eins sind, die Selbstabsorptionerscheinungen angesehen werden, welche hauptsächlich bei Linien mit niedrigeren Anregungsspannungen auftreten [13]. Wenn die Werte der Richtungstangenten signifikant größer als Eins sind [14], könnten dafür Vorgänge, welche mit der Verdampfung der Probe aus dem Elektrodenkrater zusammenhängen, verantwortlich sein. Unter der Voraussetzung, daß die beobachteten Veränderungen der Parameter B_x , nämlich ihre Verkleinerung mit sinkender Zündungszahl, durch Selbstabsorptionvorgänge verursacht sind, muß auf einen Zusammenhang zwischen dem Anstieg der Selbstabsorption und der Herabsetzung der Zündungszahl bei gleichbleibender Elektrodenpolarität hingewiesen werden. Wenn man die einzelnen gewählten Anregungstypen vom Gesichtspunkt der Pausendauer zwischen den einzelnen Phasen der Bogenbrennung vergleicht (Tabelle 7) wird es klar, daß eine Verlängerung der zweiten Pause bei (\pm) Polarität der Elektroden und Herabsetzung der Zündungszahl einen Anstieg der Selbstabsorption zur Folge hat, indem während der längeren Pause genügend Zeit für eine Plasmaabkühlung und damit für die Bildung einer kalten absorbierenden Mantelschicht vorhanden ist. Hier ist darauf hinzuweisen, daß hinsichtlich der Gleichmäßigkeit der Pausen zwischen den Zündungen der unregelmäßigste Fall der Anregungsbedingungen bei (\pm) Polarität und 25 Zündungen pro Sekunde eintritt. Durch die Unregelmäßigkeit der Pausen zwischen den einzelnen Zündungen erklärt sich der Umstand, daß in den meisten Fällen günstigere Parameter der analytischen Geraden bei gleicher Zündungszahl für \oplus , ja mitunter sogar auch für \ominus Polarität der Trägerelektrode erreicht werden als

Tabelle 7

Pausendauer bei der einzelnen Anregungstypen

Anregungsart	Polarität	(\pm)	(\pm)	(\pm)	\oplus	\oplus	\ominus	\ominus
	Zündungszahl [s ⁻¹]	100	50	25	50	25	50	25
erste Pause [ms]		5	5	5	15	35	15	35
zweite Pause [ms]		5	25	65	—	—	—	—

bei (\pm) Polarität. Die Pausenlänge zwischen den einzelnen Zündungen ist nämlich bei \oplus und bei \ominus Polarität gleich im Gegensatz zur (\pm) Polarität, wo außer bei 100 Zündungen pro Sekunde die zweite Pause immer länger ist.

Weiter ist zu bemerken, daß die Werte der Richtungstangenten der analytischen Geraden auch durch Veränderungen der Verdampfungsgeschwindigkeit [15] beeinflußt werden, welche wiederum, außer anderem, auch durch die beobachtete unterschiedliche Temperatur [16] bei \oplus und \ominus Polarität der Trägerelektrode verursacht sein können.

Die oben angeführten Voraussetzungen werden von experimentellen Ergebnissen bestätigt. Die genannten Gesetzmäßigkeiten kommen bei den Si-Linien weniger zum Ausdruck, da hier die Anregungsspannungen sehr nahe beieinander liegen. Sehr ausgeprägt sind sie aber bei den Fe-Linien, deren Anregungsspannungen Unterschiede bis um 1,13 eV aufweisen. Die Veränderung der B_x -Parameter war weitaus markanter bei Fe-Linien mit niedrigen Anregungsspannungen, als bei den Fe-Linien mit einer höheren Anregungsspannung. Bei den Fe-Linien kamen auch sehr deutlich die Unterschiede zwischen den bei \oplus und bei \ominus Polarität der Trägerelektrode erzielten Werten der Parameter der analytischen Geraden zum Ausdruck. Diese Differenzen sind in Übereinstimmung mit den oben angeführten Überlegungen wahrscheinlich durch den unterschiedlichen Verdampfungsvorgang verursacht, worauf bereits früher [8] hingewiesen wurde.

Der Vollständigkeit wegen sei noch darauf hingewiesen, daß das ziemlich abweichende Verhalten von Al wahrscheinlich durch die Störungen in der Verdampfungsproportionalität gegenüber den anderen, in der MgO-Matrix enthaltenen Nebenelementen, verursacht wird [8]. Diese Unterschiedlichkeit im Verhalten der Al-Linien wurde auch bei der Untersuchung des Matrixeffekts in Oxidsystemen beobachtet [17].

Der unterschiedliche Charakter der Parameter der analytischen Geraden von Ca kann wiederum dem Ionencharakter der benützten Ca-Linie zugeschrieben werden.

Schlußfolgerung

Anhand der Untersuchung der Parameter der analytischen Geraden von Al, Ca, Fe und Si in einer MgO-Matrix in Abhängigkeit von den gewählten Anregungsbedingungen kann trotz gewisser Differenzen bei den einzelnen Elementen festgestellt werden, daß als günstigste Anregungsbedingung neben (\pm) Polarität und 100 Zündungen pro Sekunde der Anregungstyp \oplus Polarität der Trägerelektrode und 50 Zündungen pro Sekunde anzusehen ist.

Aus den Kombinationen der untersuchten Linien der analytischen Elemente und zweier Linien des Bezugslements ist es in der Regel immer möglich ein Linienpaar auszuwählen, dessen Korrelationskoeffizient größer oder gleich 0,97 ist und dessen relative Standardabweichung der Konzentrationsbestimmung unter $\pm 10\%$ liegt.

Ein besonders ausgeprägter Einfluß der Selbstabsorptionsvorgänge auf die Parameter der analytischen Geraden in Abhängigkeit vom benützten Anregungstyp kann insbesondere bei der Verwendung von Linien mit niedrigeren Anregungsspannungen beobachtet werden. Durch Herabsetzung der Zündungen verschlechtern sich in diesen Fällen markant die Werte der Richtungstangenten der analytischen Geraden infolge der unregelmäßigen Pausen zwischen zwei Zündungen. Außerdem wurde auch ein Einfluß des unterschiedlichen Verdampfungscharakters auf die Richtungstangenten der analytischen Geraden beobachtet.

Die statistische Bestimmung der signifikanten Übereinstimmung des Koeffizienten B_x mit Eins ist nötig, da gerade diese Übereinstimmung die optimale Bedingungen darstellt. Dagegen die statistische Ablehnung der Übereinstimmung des Korrelationskoeffizienten mit Null stellt nur die notwendige aber nicht ausreichende Bedingung für die stochastische lineare Abhängigkeit zwischen den ΔY und $\log C_x$ -Werten dar.

Literatur

1. Kaiser H., *Z. Anal. Chem.* **209**, 1 (1965).
2. Lomakin B. A., *Z. Anorg. Chem.* **187**, 75 (1930).
3. Scheibe G., Schnettler O., *Naturwissenschaften* **19**, 134 (1931).
4. Gerlach W., Schweitzer E., *Die chemische Emissionsspektralanalyse, I*, S. 112. Voss Verlag, Leipzig 1929.
5. Gerlach W., *Z. Anorg. Chem.* **77**, 213 (1929).
6. Filo O., Lavrin A., Matherny M., *Acta Geol.-Geograph. Univ. Comenianae, Geologica*, Nr. **15**, 219 (1968).
7. Lavrin A., Matherny M., *Rechenprogramm AF-LM-69*, unveröffentlichte Ergebnisse.
8. Flórián K., Matherny M., *Chem. Zvesti* **25**, 407 (1971).
9. Sajó I., *Zusammenstellung von Arbeitsverfahren für Bestimmungen am Gerät DIRECT-HERMOM, MOM*, Budapest 1969.
10. Saidel A. N., Prokofjew W. K., Rajskej S. M., *Spektraltabellen*, 2. Auflage, S. 296. VEB Verlag-Technik, Berlin 1961.
11. Meggers W. F., Corliss Ch. H., Scribner B. F., *Tables of Spectral-Line Intensities. NBS Monograph* **32**, 5 (1961).
12. Török T., Zimmer K., *l-Transzformációs táblázatok*. (Die l-Transformations Tabellen.) S. 3. Gépipari tudományos eggyesület. (Wissenschaftlicher Verein für Maschinenbau.) Budapest 1964.
13. Rost L., *Spectrochim. Acta* **24B**, 635 (1969).
14. Nagibina I. M., Prokofjev V. K., *Spektralnij analiz i tehnika spektroskopii*. (Die Spektralanalyse und die Technik der Spektroskopie.) S. 203. Mašgiz, Moskva 1963.
15. Šipicin S. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **14**, 677 (1950).
16. Flórián K., Matherny M., Rybárová Ž., *Chem. Zvesti* **25**, 415 (1971).
17. Flórián K., Matherny M., unveröffentlichte Ergebnisse.

Übersetzt von M. Matherny