

# Studium der Anregung von Emissionsspektren durch Mittelspannungsfunkenentladung. I. Auswahl der optimalen Spektrallinienpaare mit der Methode der Streudiagramme

K. FLÓRIÁN

*Institut für Chemie der Hüttenmännischen Fakultät  
der Technischen Hochschule,  
043 85 Košice*

Eingegangen am 15. Mai 1973

Der vorliegende erste Teil einer Serie von Arbeiten über die spektrochemischen Eigenschaften der Mittelspannungsfunkenentladung gilt der Auswahl der geeignetsten Spektrallinienpaare der untersuchten Elemente der MgO-Matrix. Es wird das Auswertungsverfahren der Streudiagrammparameter, welche für eine große Anzahl von Spektrallinienpaaren unter verschiedenen Anregungsbedingungen gewonnen wurden, beschrieben. Die Veränderung der Anregungsart wird durch Polaritätwechsel der Elektroden und der Zündungszahl pro Zeiteinheit erzielt.

The first part of the series of papers devoted to the study of spectrochemical properties of medium voltage spark discharge deals with the choice of the most suitable pairs of spectral lines of the studied elements of MgO matrix. The procedure is described for evaluation of scatter diagram parameters for large number of spectral line pairs obtained by changing the excitation conditions. The change of the excitation type is realized by varying the electrodes polarity and the number of ignitions.

Die Mittelspannungsfunkenentladung nähert sich in ihren Eigenschaften [1] der Entladung beim Wechselstromabreißbogen, und in einem gewissen Sinne kann sie als Übergang zwischen den typischen Bogen- und Funkenentladungen angesehen werden. Zu den Grundparametern der Funkenentladung gehören neben Intensität, Spannung, Kapazität, Selbstinduktion und Zündungspunkt im Rahmen der Halbperiode, auch die Polarität der Elektroden und die Zündungszahl pro Zeiteinheit. Durch Variierung der Zündungszahl und der Elektrodenpolarität bei Konstanthaltung der anderen Parameter wurden sechs verschiedene Anregungsbedingungen geschaffen (Abb. 1). Die ausgewählten Typen der Anregungsbedingungen wurden — ähnlich wie beim Studium der spektrochemischen Eigenschaften des Wechselstromabreißbogens [2–6] — einer komplexen Auswertung unterzogen.

Der vorliegende erste Teil der Serie ist der Auswahl der günstigsten Spektrallinienpaare gewidmet, die aus den analytischen Linien der Elemente Al, Ca, Fe und Si mit den Co-Bezugselementlinien der MgO-Matrix mit etwa 85% MgO-Gehalt zusammengestellt sind. Die Auswahl kann vorteilhaft mittels der Streudiagramm-Methode [7–9] unter gleichzeitiger Anwendung einer Reihe geeignet gewählter statistischer Teste [10] getroffen werden.

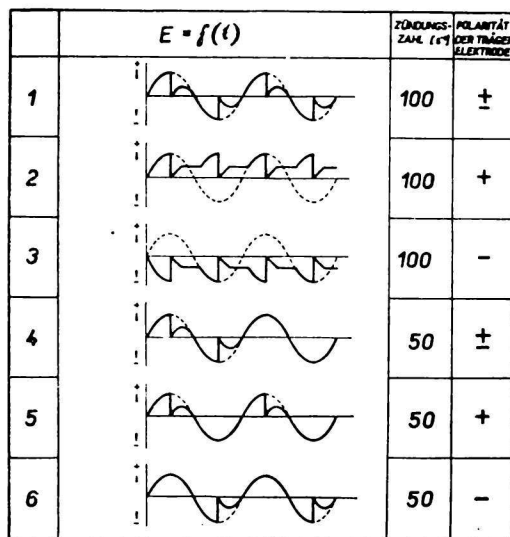


Abb. 1. Grundcharakteristiken der sechs ausgewählten Anregungstypen und Verlauf der Spannung/Zeit-Abhängigkeiten dieser Anregungstypen.

### Theoretischer Teil

Bei der Auswertung der Parameter der für eine größere Anzahl untersuchter Spektrallinienpaare gewonnenen Streudiagramme, z. B. beim Vergleich mehrerer Anregungstypen oder mehrerer spektrochemischer Methoden treten des öfteren Schwierigkeiten wegen der großen Anzahl der bei dem üblichen Auswertungsverfahren untersuchten und verglichenen Parameter [5, 10–15] auf. Außerdem ist die eigentliche Auswertung langwierig und nicht immer eindeutig. Die angeführten Nachteile können nur so beseitigt werden, daß entweder nur ein einziger — der wichtigste, bei der Auswertung der Streudiagramme gewonnene, Parameter verfolgt wird, oder es wird ein empirisch gewählter Wertungsfaktor herangezogen, der in einer definierten funktionellen Beziehung zu mehreren bedeutenden Parametern der Streudiagramme steht.

Obwohl hinsichtlich der spektrochemischen Analyse der wichtigste Parameter der  $s_{AY}$ -Wert ist, kann man sich nicht auf die Verfolgung *nur* dieser einzigen Größe beschränken, da dies praktisch eine Ablehnung der bisher erfolgreich angewandten Streudiagramm-Methode bedeuten würde. Andererseits sind beinahe alle bedeutenden Streudiagrammparameter ( $r$ ,  $w_{orth}$ ,  $\psi$ ,  $\varrho$ , usw.) von den Standardabweichungen  $s_{Y_x}$ ,  $s_{Y_r}$  und  $s_{Y_r Y_r}$  abhängig, von denen auch der Wert  $s_{AY}$  abhängt. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig einen komplexen Wertungsfaktor einzuführen

$$F = f(r, w_{orth}, s_{AY}, \psi, \varrho). \quad (1)$$

Dieser stellt einen Kompromiß dar, welcher die Verfolgung der einzelnen Streudiagrammparameter nicht ausschließt, gleichzeitig jedoch das „Gewicht“ des Parameters  $s_{AY}$  betont. Im Idealfall erreicht der Korrelationskoeffizient  $r$  und der orthogonale Regressionskoeffizient  $w_{orth}$  den Wert Eins, der Parameter  $s_{AY}$  erreicht minimale und der

Parameter  $\psi/\varrho$  maximale Werte [16]. Auf Grund dessen kann die Abhängigkeit (1) durch folgende Beziehung ausgedrückt werden

$$F = \frac{(1 - r)(1 - w_{\text{orth}}) \cdot s_{\Delta Y}}{\psi/\varrho}, \quad (2)$$

wobei der Faktor  $F$  dem Nullwert umso näher ist, je näher der Idealfall liegt. In konkreten Fällen, wo praktisch ausgeschlossen werden kann, daß  $r = 1$  und  $w_{\text{orth}} = 1$ , ist dann das günstigste Spektrallinienpaar dasjenige, für welches ein minimaler  $F$ -Wert erreicht wurde.

Für die Auswahl des geeignetsten Spektrallinienpaares ist es natürlich notwendig auch weiterhin die Ergebnisse der statistischen Testserie, die in Arbeit [10] vorgeschlagen und beschrieben wird zu erwägen, und aus der weiteren Auswertung — Berechnung und Vergleich der  $F$ -Werte — sind diejenigen Spektrallinienpaare auszuschließen, für welche beim Testen die erforderlichen Ergebnisse nicht erreicht wurden.

### Experimenteller Teil

Die allgemeinen, optischen und Anregungsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die verwendete Probe, gebrannter Magnesit, wurde nach den beim Studium des Matrixeffektes [17, 18] gewonnenen Schlußfolgerungen im Verhältnis 1 : 9 mit Graphit, der vorher mit 0,4%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  angereichert wurde, vermengt. Bei der Wahl des Verdünnungsverhältnisses der Probe mit Graphit wurden ebenso wie bei der Wahl des

Tabelle 1

#### Experimentelle Bedingungen

##### Allgemeine und optische Bedingungen

Spektrograph	Gitterspektrograph PGS-2, einfacher Durchgang, 2. Ordnung, $D = 3,63 \text{ \AA mm}^{-1}$
Spektralbereich	von 250 bis 330 nm
Abbildungsart	Zwischenabbildung nach Zeiss
Zwischenblende	5 mm
Spaltbreite	0,04 mm
Elektrodenmaterial	Graphit, VEB Elektrokohlen, Topolčany
Trägerelektrode	SU-302
Gegenelektrode	SU-201
Verdünnungsmittel	Graphitpulver SU-602
Elektrodenabstand	4,00 mm
Emulsion	ORWO, Blau-Hart, WU-2
Entwickler	ORWO, Final-Feinkorn, F-43, 10 Min. bei 20°C

##### Anregungsbedingungen

Anregungsart	Mittelspannungsfunke
Anregungsquelle	BIG-300
Primärspannung	500 V
Primärintensität	4–5 A
Dämpfungswiderstand	7,5 $\Omega$
Selbstinduktion	75 $\mu\text{H}$
Kapazität	3 $\mu\text{F}$
Polarität der Trägerelektrode	$\pm, +, -$
Zündungszahl [ $\text{s}^{-1}$ ]	100 oder 50
Exposition	100 Sek.

Tabelle 2

## Verwendete Spektrallinien und deren Parameter

Element und Charakter	Wellenlänge $\lambda$ [nm]	Anregungsspannung [eV]	Ionisationsspannung [eV]	Intensität im Cu-Bogen
Ca II	315,89	7,05	6,11	20
Ca II	317,93	7,05	6,11	50
Fe I	296,69	4,18	7,86	600
Fe I	302,06	4,11	7,86	600
Fe II	259,84	4,82	7,86	65
Fe II	259,94	4,77	7,86	200
Si I	251,61	4,95	8,15	360
Si I	288,16	5,08	8,15	260
Co I	304,40	4,07	7,88	160
Co I	306,18	4,15	7,88	90
Co II	258,09	6,02	7,88	40

Tabelle 3

## Bedeutendste Parameter der Streudiagramme und Ergebnisse der statistischen Testprüfungen für die Si I 251/Co-Linienpaare

Polarität der Trägerelektrode Zündungszahl [s <sup>-1</sup> ]	$\pm$	+	-	$\pm$	+	-
	100	100	100	50	50	50
<i>Analytisches Linienpaar Si 251/Co I 304</i>						
$r$	0,636	0,465	0,875	0,822	0,847	0,869
$w_{\text{orth}}$	0,754	0,457	0,658	1,120	0,433	0,658
$s_{\Delta Y}$	0,040	0,071	0,056	0,033	0,045	0,039
$\psi/\varrho$	2,176	1,199	4,179	3,211	4,590	4,073
$F^{\cdot} \cdot 10^5$	165		57	22		43
$t_{s_{Yz}} = s_{Yr}$ (S = 99%)	+	-	+	+	-	+
$t_{w_z} = w_r$ (S = 99%)	+	+	-	+	-	-
$t_{s_{Yz}} = s_{\Delta Y}$ (S = 99%)	+	$s_{Yz} < s_{\Delta Y}$	+	-	+	+
<i>Analytisches Linienpaar Si 251/Co I 306</i>						
$r$	0,660	0,732	0,846	0,849	0,824	0,810
$w_{\text{orth}}$	0,736	0,785	0,633	1,763	0,805	0,906
$s_{\Delta Y}$	0,038	0,043	0,061	0,033	0,023	0,033
$\psi/\varrho$	2,263	2,297	3,769	3,994	3,283	3,102
$F^{\cdot} \cdot 10^5$	151	95	91	95	24	19
$t_{s_{Yz}} = s_{Yr}$ (S = 99%)	+	+	+	+	+	+
$t_{w_z} = w_r$ (S = 99%)	+	+	-	-	+	+
$t_{s_{Yz}} = s_{\Delta Y}$ (S = 99%)	+	+	+	+	+	+
<i>Analytisches Linienpaar Si 251/Co II 258</i>						
$r$	0,816	0,689	0,780	0,873	0,802	0,719
$w_{\text{orth}}$	0,726	0,501	0,627	0,943	0,317	0,453
$s_{\Delta Y}$	0,031	0,063	0,068	0,030	0,066	0,067
$\psi/\varrho$	3,283	2,739	3,090	3,839	4,874	3,073
$F^{\cdot} \cdot 10$	48	357	181	5,6		
$t_{s_{Yz}} = s_{Yr}$ (S = 99%)	+	+	+	+	-	-
$t_{w_z} = w_r$ (S = 99%)	-	-	-	+	+	-
$t_{s_{Yz}} = s_{\Delta Y}$ (S = 99%)	+	+	+	-	$s_{Yz} < s_{\Delta Y}$	+

Tabelle 4

Bedeutendste Parameter der Streudiagramme und Ergebnisse der statistischen Testprüfungen für die Si 288/Co-Linienpaare

Polarität der Trägerelektrode Zündungszahl [s <sup>-1</sup> ]		± 100	+100	- 100	± 50	+50	- 50
<i>Analytisches Linienpaar</i> Si 288/Co I 304							
<i>r</i>		0,870	0,718	0,801	0,876	0,951	0,973
<i>w<sub>orth</sub></i>		1,097	0,778	0,779	1,233	0,823	0,827
<i>s<sub>ΔY</sub></i>		0,027	0,055	0,064	0,030	0,023	0,020
<i>ψ/ϑ</i>		3,799	2,527	3,086	3,964	6,410	8,620
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>		9	136	91	22	3	1,1
<i>t<sub>S<sub>Yz</sub>=S<sub>Yr</sub></sub></i>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	+	+
<i>t<sub>w<sub>x</sub>=w<sub>r</sub></sub></i>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	-	-	-
<i>t<sub>S<sub>Yz</sub>=s<sub>ΔY</sub></sub></i>	( <i>S</i> = 99%)	-	+	+	-	-	-
<i>Analytisches Linienpaar</i> Si 288/Co I 306							
<i>r</i>		0,909	0,946	0,764	0,905	0,965	0,956
<i>w<sub>orth</sub></i>		1,094	1,035	0,749	1,883	1,459	1,113
<i>s<sub>ΔY</sub></i>		0,022	0,021	0,071	0,034	0,022	0,018
<i>ψ/ϑ</i>		4,604	6,022	2,820	5,333	7,966	6,725
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>		4,1	0,7	149		4,4	1,3
<i>t<sub>S<sub>Yz</sub>=S<sub>Yr</sub></sub></i>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	-	+	+
<i>t<sub>w<sub>x</sub>=w<sub>r</sub></sub></i>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	-	-	-
<i>t<sub>S<sub>Yz</sub>=s<sub>ΔY</sub></sub></i>	( <i>S</i> = 99%)	-	-	+	-	-	-
<i>Analytisches Linienpaar</i> Si 288/Co II 258							
<i>r</i>		0,867	0,840	0,620	0,889	0,953	0,931
<i>w<sub>orth</sub></i>		0,999	0,714	0,725	1,046	0,636	0,644
<i>s<sub>ΔY</sub></i>		0,028	0,048	0,087	0,029	0,039	0,042
<i>ψ/ϑ</i>		3,739	3,555	2,134	4,132	7,072	5,762
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>		0,1	62	426	3,6	9,4	18
<i>t<sub>S<sub>Yz</sub>=S<sub>Yr</sub></sub></i>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	+	+
<i>t<sub>w<sub>x</sub>=w<sub>r</sub></sub></i>	( <i>S</i> = 99%)	+	-	+	+	-	-
<i>t<sub>S<sub>Yz</sub>=s<sub>ΔY</sub></sub></i>	( <i>S</i> = 99%)	-	+	+	-	+	+

Bezugselementes die beim Studium der Bogenentladung [2–6] angewendeten Versuchsbedingungen berücksichtigt, um einen eventuellen Vergleich zu ermöglichen.

Anhand von Literaturangaben [19] wurden für jedes der untersuchten analytischen Elemente sowie auch für das Co-Bezugselement jeweils die drei stärksten Atomspektrallinien und die drei stärksten Ionenspektrallinien, die im gewählten Spektralbereich (von 250 bis 330 nm) liegen, ausgesucht. Eine Vorkontrolle erbrachte, daß Al im gewählten Bereich keine – hinsichtlich der Intensität – annehmbaren Spektrallinien besitzt, für Si wurden nur Atomlinien und für Ca nur Ionenlinien gefunden. Die endgültig gewählten Spektrallinien sowie einige ihre spektrochemisch bedeutende Parameter, die der Literatur [19] entnommen wurden, sind in Tabelle 2 angeführt.

Für jeden Typ der gewählten Anregungsbedingungen wurden 50 Expositionen unter den in Tabelle 1 angegebenen experimentellen Bedingungen gemacht. Die gewonnenen Spektren wurden mikrophotometrisch ausgewertet, die Steilheit der Eichkurve der photographischen Emulsion ( $\gamma$ ) und die Transformationskonstante der *l*-Transformation

[20] ( $k$ ) wurden einerseits graphisch mittels einer modifizierten [21] Churchillschen Vorkurve, andererseits rechnerisch unter Anwendung des Programmes GAMA/KA-LM-72 [22] bestimmt. Die gemessenen Schwärzungswerte wurden zu  $l$ -Werten umtransformiert und mittels des Organisationsvorprogrammes SD.LTR.KP-F-72 [23] in die erforderliche

Tabelle 5

Bedeutendste Parameter der Streudiagramme und Ergebnisse der statistischen Testprüfungen für die Fe I 296/Co-Linienpaare

Polarität der Trägerelektrode Zündungszahl [ $s^{-1}$ ]	$\pm$	+	—	$\pm$	+	—
	100	100	100	50	50	50
<i>Analytisches Linienpaar</i> Fe 296/Co I 304						
$r$	0,960	0,798	0,981	0,852	0,950	0,979
$w_{orth}$	0,901	0,841	0,964	0,633	0,589	0,591
$s_{AY}$	0,014	0,047	0,021	0,029	0,033	0,032
$\psi/\varrho$	7,041	3,022	10,288	3,866	7,083	10,982
$F^2 \cdot 10^5$	0,8	50	0,1	41	9,6	2,5
$t_{s_{Yx}}=s_{Yr}$ ( $S = 99\%$ )	+	+	+	+	+	+
$t_{w_x}=w_r$ ( $S = 99\%$ )	—	+	+	—	—	—
$t_{s_{Yx}}=s_{AY}$ ( $S = 99\%$ )	—	+	—	+	+	+
<i>Analytisches Linienpaar</i> Fe 296/Co I 306						
$r$	0,978	0,971	0,975	0,876	0,944	0,968
$w_{orth}$	0,904	1,080	0,944	1,003	1,051	0,789
$s_{AY}$	0,011	0,016	0,025	0,017	0,014	0,017
$\psi/\varrho$	9,614	8,314	8,924	3,886	5,998	8,082
$F^2 \cdot 10^5$	0,2	0,4	0,4	0,2	0,7	1,4
$t_{s_{Yx}}=s_{Yr}$ ( $S = 99\%$ )	+	+	+	+	+	+
$t_{w_x}=w_r$ ( $S = 99\%$ )	—	—	+	+	+	—
$t_{s_{Yx}}=s_{AY}$ ( $S = 99\%$ )	—	—	—	—	—	—
<i>Analytisches Linienpaar</i> Fe 296/Co II 258						
$r$	0,754	0,844	0,900	0,849	0,947	0,928
$w_{orth}$	0,786	0,752	0,961	0,537	0,455	0,453
$s_{AY}$	0,036	0,047	0,047	0,035	0,052	0,055
$\psi/\varrho$	2,728	3,558	4,373	4,094	7,949	6,790
$F^2 \cdot 10^5$	69	51	4,1			
$t_{s_{Yx}}=s_{Yr}$ ( $S = 99\%$ )	+	+	+	—	—	—
$t_{w_x}=w_r$ ( $S = 99\%$ )	+	—	+	—	—	—
$t_{s_{Yx}}=s_{AY}$ ( $S = 99\%$ )	+	+	—	+	+	+

Form gebracht. Die Anwendung dieses Programmes ermöglicht den unmittelbaren Eintritt der Werte in das Programm SD-LM-69 [24] für die Berechnung der Streudiagrammparameter. Die errechneten Streudiagrammparameter sowie die Ergebnisse der entsprechenden statistischen Tests, ergänzt um die Werte des vorgeschlagenen Faktors — berechnet nach Gleichung (2) — für die einzelnen untersuchten Spektrallinienpaare und Anregungsbedingungen, zeigen die Tabellen 3 bis 10.

Tabelle 6

Bedeutendste Parameter der Streudiagramme und Ergebnisse der statistischen Testprüfungen für die Fe II 259,8/Co-Linienpaare

Polarität der Trägerelektrode Zündungszahl [s <sup>-1</sup> ]	±	+	-	±	+	-
	100	100	100	50	50	50
<i>Analytisches Linienpaar</i> Fe 259,8/Co I 304						
<i>r</i>	0,859	0,713	0,955	0,885	0,952	0,968
<i>w</i> <sub>orth</sub>	1,178	0,887	1,012	1,380	0,928	0,957
<i>s</i> <sub>Δ<i>Y</i></sub>	0,029	0,057	0,032	0,033	0,021	0,019
<i>ψ</i> / <i>q</i>	3,668	2,457	6,615	4,229	6,394	7,854
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>	20	75	0,3	34	1,1	0,3
<i>t</i> <sub><i>S<sub>Yz</sub></i></sub> = <i>s</i> <sub><i>Yr</i></sub> ( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	+	+
<i>t</i> <sub><i>wz</i></sub> = <i>w</i> <sub><i>r</i></sub> ( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	-	+	+
<i>t</i> <sub><i>S<sub>Yz</sub></i></sub> = <i>s</i> <sub>Δ<i>Y</i></sub> ( <i>S</i> = 99%)	-	+	-	-	-	-
<i>Analytisches Linienpaar</i> Fe 259,8/Co I 306						
<i>r</i>	0,907	0,955	0,950	0,883	0,931	0,980
<i>w</i> <sub>orth</sub>	1,170	1,143	0,991	2,133	1,670	1,282
<i>s</i> <sub>Δ<i>Y</i></sub>	0,024	0,022	0,035	0,042	0,031	0,020
<i>ψ</i> / <i>q</i>	4,583	6,627	6,255	5,096	5,950	10,223
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>	8,3	2,1	0,3		24	1,1
<i>t</i> <sub><i>S<sub>Yz</sub></i></sub> = <i>s</i> <sub><i>Yr</i></sub> ( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	-	+	+
<i>t</i> <sub><i>wz</i></sub> = <i>w</i> <sub><i>r</i></sub> ( <i>S</i> = 99%)	-	-	+	-	-	-
<i>t</i> <sub><i>S<sub>Yz</sub></i></sub> = <i>s</i> <sub>Δ<i>Y</i></sub> ( <i>S</i> = 99%)	-	-	-	+	-	-
<i>Analytisches Linienpaar</i> Fe 259,8/Co II 258						
<i>r</i>	0,905	0,861	0,982	0,916	0,966	0,959
<i>w</i> <sub>orth</sub>	1,068	0,803	1,012	1,167	0,720	0,755
<i>s</i> <sub>Δ<i>Y</i></sub>	0,024	0,044	0,020	0,028	0,032	0,032
<i>ψ</i> / <i>q</i>	4,487	3,740	10,642	4,831	7,974	7,219
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>	3,5	32	0,04	8,1	3,8	4,5
<i>t</i> <sub><i>S<sub>Yz</sub></i></sub> = <i>s</i> <sub><i>Yr</i></sub> ( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	+	+
<i>t</i> <sub><i>wz</i></sub> = <i>w</i> <sub><i>r</i></sub> ( <i>S</i> = 99%)	+	-	+	-	-	-
<i>t</i> <sub><i>S<sub>Yz</sub></i></sub> = <i>s</i> <sub>Δ<i>Y</i></sub> ( <i>S</i> = 99%)	-	+	-	-	-	-

Tabelle 7

Bedeutendste Parameter der Streudiagramme und Ergebnisse der statistischen Testprüfungen für die Fe II 259,9/Co-Linienpaare

Polarität der Trägerelektrode Zündungszahl [s <sup>-1</sup> ]	±	+	-	±	+	-
	100	100	100	10	50	50
<i>Analytisches Linienpaar</i> Fe 259,9/Co I 304						
<i>r</i>	0,660	0,670	0,930	0,890	0,960	0,960
<i>w</i> <sub>orth</sub>	0,953	1,017	1,119	1,071	1,366	1,055
<i>s</i> <sub>Δ<i>Y</i></sub>	0,040	0,064	0,043	0,025	0,034	0,022
<i>ψ</i> / <i>q</i>	2,208	2,229	5,413	4,209	7,368	6,955
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>	29	16	6,6	4,6	6,8	0,7
<i>t</i> <sub><i>S<sub>Yz</sub></i></sub> = <i>s</i> <sub><i>Yr</i></sub> ( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	+	+
<i>t</i> <sub><i>wz</i></sub> = <i>w</i> <sub><i>r</i></sub> ( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	+	+
<i>t</i> <sub><i>S<sub>Yz</sub></i></sub> = <i>s</i> <sub>Δ<i>Y</i></sub> ( <i>S</i> = 99%)	+	+	-	-	-	-

*Analytisches Linienpaar* Fe 259,9/Co I 306

<i>r</i>		0,720	0,860	0,930	0,890	0,940	0,940
<i>w</i> <sub>orth</sub>		0,959	1,300	1,096	1,668	2,443	1,433
<i>s</i> <sub>AY</sub>		0,036	0,041	0,045	0,029	0,058	0,033
$\psi/q$		2,492	3,695	5,092	4,539	8,055	5,818
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>		17	47	5,9	47		15
<i>t</i> <sub>Yz = s<sub>Yr</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	—	+
<i>t</i> <sub>wz = w<sub>r</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	—	+	—	—	—
<i>t</i> <sub>Yz = s<sub>AY</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	—	—	+	—

*Analytisches Linienpaar* Fe 259,9/Co II 258

<i>r</i>		0,910	0,820	0,980	0,930	0,980	0,920
<i>w</i> <sub>orth</sub>		0,883	0,895	1,113	0,915	1,055	0,826
<i>s</i> <sub>AY</sub>		0,022	0,050	0,026	0,022	0,019	0,037
$\psi/q$		4,706	3,228	9,767	5,416	9,857	5,102
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>		4,9	29	0,6	2,4	0,2	10
<i>t</i> <sub>Yz = s<sub>Yr</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	+	+
<i>t</i> <sub>wz = w<sub>r</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	—	+	+	—
<i>t</i> <sub>Yz = s<sub>AY</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	—	+	—	—	—	—

Tabelle 8

Bedeutendste Parameter der Streudiagramme und Ergebnisse der statistischen Testprüfungen für die Fe I 302/Co-Linienpaare

Polarität der Trägerelektrode Zündungszahl [s <sup>-1</sup> ]	±	+	—	±	+	—
	100	100	100	50	50	50
<i>Analytisches Linienpaar</i> Fe 302/Co I 304						
<i>r</i>	0,960	0,796	0,989	0,924	0,954	0,980
<i>w</i> <sub>orth</sub>	0,931	0,821	1,010	0,814	0,591	0,647
<i>s</i> <sub>AY</sub>	0,014	0,047	0,016	0,021	0,032	0,028
$\psi/q$	6,809	3,016	13,473	5,114	7,400	11,011
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>	0,6	57	0,01	5,8	8,1	1,8
<i>t</i> <sub>Yz = s<sub>Yr</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	+
<i>t</i> <sub>wz = w<sub>r</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	—
<i>t</i> <sub>Yz = s<sub>AY</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	—	+	—	—	+
<i>Analytisches Linienpaar</i> Fe 302/Co I 306						
<i>r</i>	0,976	0,939	0,986	0,922	0,950	0,978
<i>w</i> <sub>orth</sub>	0,934	1,062	0,989	1,249	1,051	0,865
<i>s</i> <sub>AY</sub>	0,011	0,023	0,018	0,017	0,013	0,013
$\psi/q$	9,153	5,663	12,125	5,062	6,248	9,593
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>	0,2	1,5	0,02	6,5	0,5	0,4
<i>t</i> <sub>Yz = s<sub>Yr</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	+
<i>t</i> <sub>wz = w<sub>r</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	—	+	+	+	—
<i>t</i> <sub>Yz = s<sub>AY</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	—	—	—	—	—
<i>Analytisches Linienpaar</i> Fe 302/Co II 258						
<i>r</i>	0,766	0,834	0,939	0,885	0,934	0,925
<i>w</i> <sub>orth</sub>	0,823	0,733	1,010	0,687	0,451	0,496
<i>s</i> <sub>AY</sub>	0,035	0,048	0,038	0,030	0,053	0,052
$\psi/q$	2,784	3,462	5,660	4,305	7,090	6,259
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>	52	61	0,4	25		
<i>t</i> <sub>Yz = s<sub>Yr</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	—	—
<i>t</i> <sub>wz = w<sub>r</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	—	+	—	—
<i>t</i> <sub>Yz = s<sub>AY</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	—	+	+



Tabelle 9

Bedeutendste Parameter der Streudiagramme und Ergebnisse der statistischen Testprüfungen für die Ca II 315/Co-Linienpaare

Polarität der Trägerelektrode		$\pm$	+	-	$\pm$	+	-
Zündungszahl [s <sup>-1</sup> ]		100	100	100	50	50	50
<i>Analytisches Linienpaar</i> Ca 315/Co I 304							
<i>r</i>		0,934	0,821	0,960	0,850	0,951	0,971
<i>w</i> <sub>orth</sub>		1,017	1,063	0,922	0,908	0,631	0,714
<i>s</i> <sub>ΔY</sub>		0,018	0,048	0,030	0,028	0,031	0,026
$\psi/\varrho$		5,409	3,196	7,038	3,530	6,925	8,728
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>		0,4	17	1,3	11	8,1	2,5
<i>t</i> <sub>s<sub>Yx</sub>=s<sub>Yr</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	+	+
<i>t</i> <sub>w<sub>x</sub>=w<sub>r</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	-	-
<i>t</i> <sub>s<sub>Yx</sub>=s<sub>ΔY</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	-	-	-	-	+	-
<i>Analytisches Linienpaar</i> Ca 315/Co I 306							
<i>r</i>		0,944	0,943	0,957	0,847	0,954	0,975
<i>w</i> <sub>orth</sub>		1,018	1,252	0,902	1,444	1,123	0,959
<i>s</i> <sub>ΔY</sub>		0,017	0,028	0,032	0,026	0,014	0,012
$\psi/\varrho$		5,904	5,957	6,759	3,674	6,582	8,846
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>		0,3	6,8	2	48	1,2	0,1
<i>t</i> <sub>s<sub>Yx</sub>=s<sub>Yr</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	+	+
<i>t</i> <sub>w<sub>x</sub>=w<sub>r</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	-	-	-	+
<i>t</i> <sub>s<sub>Yx</sub>=s<sub>ΔY</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	-	-	-	-	-	-
<i>Analytisches Linienpaar</i> Ca 315/Co II 258							
<i>r</i>		0,697	0,868	0,905	0,877	0,972	0,947
<i>w</i> <sub>orth</sub>		0,910	0,941	0,917	0,773	0,494	0,558
<i>s</i> <sub>ΔY</sub>		0,041	0,044	0,046	0,029	0,047	0,046
$\psi/\varrho$		2,376	3,761	4,485	4,013	10,434	7,093
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>		47	9,1	8,1	20		
<i>t</i> <sub>s<sub>Yx</sub>=s<sub>Yr</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	+	-	-
<i>t</i> <sub>w<sub>x</sub>=w<sub>r</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	+	+	-	-	-
<i>t</i> <sub>s<sub>Yx</sub>=s<sub>ΔY</sub></sub>	( <i>S</i> = 99%)	+	-	-	-	+	+

### Diskussion

Auf Grund der Werte einiger Streudiagrammparameter, der in den Tabellen 3 bis 10 angeführten errechneten Werte des Faktors *F* sowie auch auf Grund des Verlaufs der auf diesen Werten aufgestellten Beziehungen

$$F = f(s_{\Delta Y}) \quad (3)$$

kann festgestellt werden, daß der vorgeschlagene Faktor sehr empfindlich auf Veränderungen bedeutender Streudiagrammparameter ist (Abb. 2) und somit ein wesentlich empfindlicheres Kriterium darstellt, als es der eigentliche Wert *s*<sub>ΔY</sub> ist. Einer Veränderung von *s*<sub>ΔY</sub> < 0,01 > entspricht eine Veränderung des Faktors um mehr als eine Größenordnung. Zwecks besserer Anschaulichkeit bringen die Abbildungen 3 und 4 Streuelipsen, die für den größten und kleinsten errechneten *F*-Wert konstruiert wurden.

Tabelle 10

Bedeutendste Parameter der Streudiagramme und Ergebnisse der statistischen Testprüfungen für die Ca II 317/Co-Linienpaare

Polarität der Trügerelektrode Zündungszahl [s <sup>-1</sup> ]	± 100	+ 100	- 100	± 50	+ 50	- 50
<i>Analytisches Linienpaar</i> Ca 317/Co I 304						
<i>r</i>	0,937	0,778	0,957	0,832	0,877	0,973
<i>w</i> <sub>orth</sub>	1,298	0,998	1,022	1,396	0,871	0,903
<i>s</i> <sub>AY</sub>	0,024	0,052	0,032	0,038	0,034	0,016
<i>ψ</i> /ρ	5,739	2,833	6,739	3,462	3,938	9,645
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>	7,9	0,8	0,4	73	14	0,4
<i>t</i> <sub>yx</sub> = <i>s</i> <sub>Yr</sub> (S = 99%)	+	+	+	+	+	+
<i>t</i> <sub>xz</sub> = <i>w</i> <sub>r</sub> (S = 99%)	-	+	+	-	+	-
<i>t</i> <sub>yx</sub> = <i>s</i> <sub>AY</sub> (S = 99%)	-	+	-	-	-	-
<i>Analytisches Linienpaar</i> Ca 317/Co I 306						
<i>r</i>	0,954	0,950	0,951	0,794	0,943	0,963
<i>w</i> <sub>orth</sub>	1,295	1,319	1,001	2,271	1,666	1,214
<i>s</i> <sub>AY</sub>	0,022	0,030	0,034	0,046	0,031	0,020
<i>ψ</i> /ρ	6,691	6,505	6,341	3,807	6,603	7,458
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>	4,5	7,4	0,01		18	2,1
<i>t</i> <sub>yx</sub> = <i>s</i> <sub>Yr</sub> (S = 99%)	+	+	+	-	+	+
<i>t</i> <sub>xz</sub> = <i>w</i> <sub>r</sub> (S = 99%)	-	-	+	-	-	-
<i>t</i> <sub>yx</sub> = <i>s</i> <sub>AY</sub> (S = 99%)	-	-	-	+	-	-
<i>Analytisches Linienpaar</i> Ca 317/Co II 258						
<i>r</i>	0,781	0,860	0,901	0,869	0,906	0,948
<i>w</i> <sub>orth</sub>	1,232	0,885	1,023	1,169	0,667	0,709
<i>s</i> <sub>AY</sub>	0,040	0,044	0,048	0,034	0,043	0,036
<i>ψ</i> /ρ	2,903	3,665	4,393	3,818	4,833	6,487
<i>F</i> · 10 <sup>5</sup>	70	19	2,5	20	28	8,4
<i>t</i> <sub>yx</sub> = <i>s</i> <sub>Yr</sub> (S = 99%)	+	+	+	+	+	+
<i>t</i> <sub>xz</sub> = <i>w</i> <sub>r</sub> (S = 99%)	+	+	+	+	-	-
<i>t</i> <sub>yx</sub> = <i>s</i> <sub>AY</sub> (S = 99%)	+	-	-	-	+	-

Die Anwendung des vorgeschlagenen Faktors ermöglicht also eine eindeutige und dabei schnelle Auswertung einer beliebig großen Anzahl von Spektrallinienpaaren mittels der Streudiagramm-Methode. Dies gilt besonders dann, wenn die Berechnung dieses Faktors direkt in das Programm für die Berechnung der Streudiagrammparameter und in das statistische Testverfahren eingegliedert ist.

Bei der Auswahl der günstigsten Spektrallinienpaare für die dargelegte Problematik wurden sechs Si/Co-Paare, zwölf Fe/Co-Paare und sechs Ca/Co-Paare untersucht. Aus den bereits erwähnten Gründen mußte auf die Verfolgung der Al/Co-Spektrallinienpaare verzichtet werden. In allen untersuchten Fällen erbrachte der statistische Test eine signifikante Ablehnung einer Übereinstimmung der errechneten Korrelationskoeffizienten mit Null, womit die erste Anwendbarkeitsbedingung [10] der untersuchten Spektrallinienpaare erfüllt ist. Nur in einigen Fällen, und das vorwiegend bei den Kombinationen von Si 251/Co-, Fe 296/Co- und Ca 315/Co-Spektrallinienpaaren war die zweite Bedingung [10] — die statistisch bestätigte signifikante Übereinstimmung der

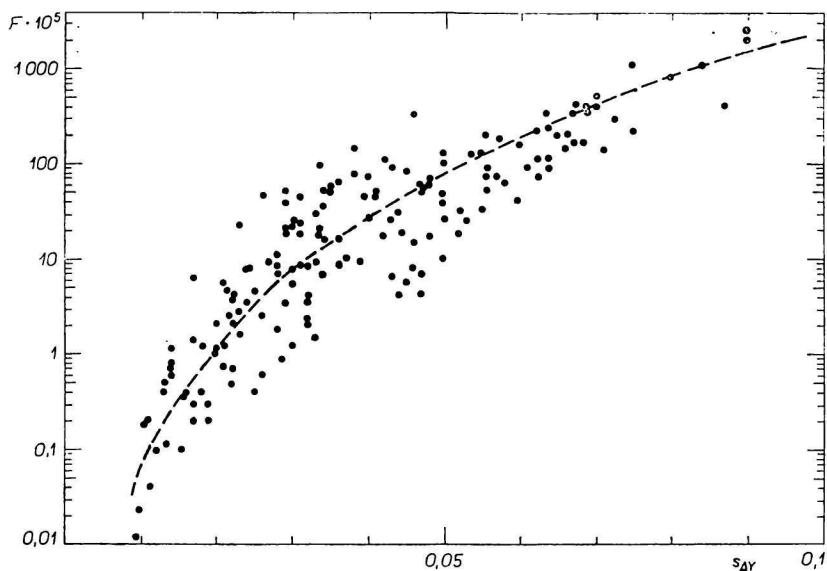


Abb. 2. Abhängigkeit des Faktors  $F$  von der Veränderung des Parameters  $s_{\Delta Y}$ .

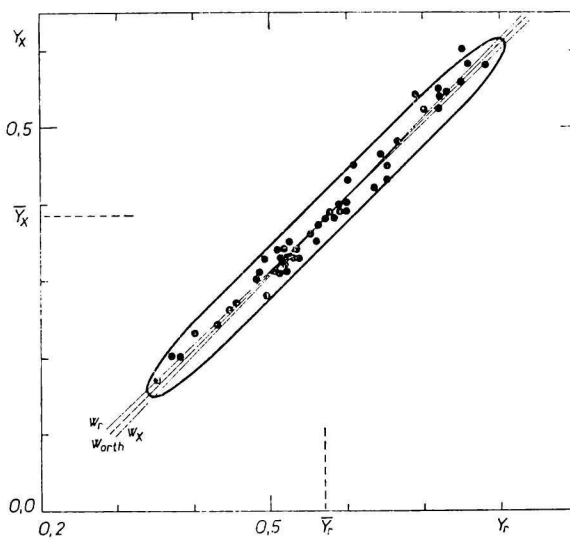
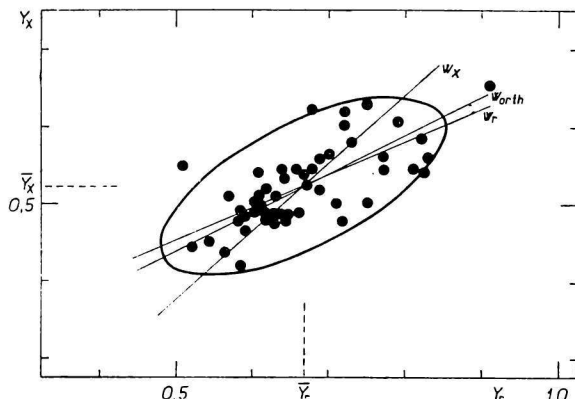


Abb. 3. Streuelipse für den Fall des niedrigsten Wertes  $F$ .  
Spektrallinienpaar Fe 302/Co 304, 100 Zündungen pro Sekunde,  $\ominus$  Polarität der Träger-  
elektrode,  $F = 1 \cdot 10^{-7}$ ,  $s_{\Delta Y} = 0,016$ .

Abb. 4. Streuelipse für den Fall des höchsten Wertes  $F$ .  
Spektrallinienpaar Si 251/Co 304,  
100 Zündungen pro Sekunde,  
⊕ Polarität der Trägerelektrode,  
 $F = 1,08 \cdot 10^{-2}$ ,  $s_{\Delta Y} = 0,071$ .



Standardabweichungen  $s_{Y_x}$  und  $s_{Y_y}$  nicht gegeben. Insgesamt in zwei Fällen, bei der Kombinationen der Si 251/Co-Spektrallinienpaare bestätigte der statistische Test die Ungleichheit

$$s_{\Delta Y} > s_{Y_x}$$

womit bei den angeführten Paaren die dritte Bedingung [10] für ihre Anwendbarkeit für weitere Experimente nicht erfüllt war.

Im ganzen kann auf Grund der erzielten Ergebnisse festgestellt werden, daß es für alle drei untersuchten Elemente (Ca, Fe, Si) möglich ist für alle untersuchten Anregungsbedingungen, im Sinne der gewählten Kriterien, eine optimale Kombination der Spektrallinienpaare Me/Co zu finden. Vorwiegend sind es Spektrallinienpaare, bestehend aus einer Kombination der analytischen Linie Si 288 und den Co-Bezugslinien; aus den Atomlinien Fe und der Co 306-Bezugslinie, bzw. aus den Fe-Ionenlinien und der Co 258-Bezugslinie und schließlich aus den analytischen Linien Ca 315, bzw. Ca 317 und der Co 306-Bezugslinie.

Ferner kann festgestellt werden, daß die Möglichkeit besteht, mindestens ein solches Spektrallinienpaar Si/Co, Fe I/Co, bzw. Fe II/Co und Ca/Co zu finden, welches bei allen verglichenen Anregungsbedingungen ausreichende, ja sogar optimale Werte der entsprechenden Parameter aufweist.

Weiter ist darauf hinzuweisen, daß sich für jedes der untersuchten Elemente solche Anregungsbedingungen finden lassen, unter denen für alle untersuchten Spektrallinienpaare des entsprechenden Elementes ziemlich günstige Werte der entsprechenden Kriterien erreicht wurden. Für das Spektrallinienpaar Si/Co ist es der Anregungstyp mit 100 Zündungen pro Sekunde bei  $\pm$  Polarität der Trägerelektrode; für die Spektrallinienpaare Fe/Co und auch Ca/Co sind es 100 Zündungen pro Sekunde bei  $\ominus$  Polarität der Trägerelektrode.

Abschließend ist noch zu bemerken, daß allgemein günstigere Ergebnisse (mit Ausnahme der Fe-Ionenlinien) immer bei Anwendung der Co 306-Bezugslinie erzielt wurden. Ebenso ist die Tatsache zu betonen, daß bei den Kombinationen der Si sowie auch der Fe analytischen Linien mit den Co-Bezugslinien bessere Ergebnisse erzielt wurden, wenn Atom- bzw. Ionenlinien untereinander kombiniert wurden, als bei der Kombination von analytischen Atomlinien mit der Co 258-Ionenbezugslinie, bzw. von Fe-Ionenlinien mit Co 304 bzw. Co 306-Atombezugslinien. Im Falle der Ca/Co-Spektrallinienpaare konnte diese Feststellung nicht völlig bestätigt werden.

## Schlußfolgerung

Unter Verwendung von sechs verschiedenen Typen von Anregungsbedingungen bei Mittelspannungsfunkenentladung wurden mittels der Streudiagramm-Methode die Spektrallinienpaare Ca, Fe und Si in bezug auf die Co-Bezugslinien untersucht. Die eigentliche Auswertung erfolgte nach dem üblichen Verfahren. Um jedoch die Auswertungsprozedur zu beschleunigen wurde ein neuer Faktor, welcher durch die Werte der wichtigsten Streudiagrammparameter bedingt ist, vorgeschlagen. Die Anwendung dieses Faktors hat sich auch bei der parallelen Auswertung von mehreren Anregungstypen bewährt. Unter Anwendung des genannten Faktors sowie einer Serie geeignet gewählter statistischer Teste wurden die geeignetsten Spektrallinienpaare für jedes der untersuchten Elemente und alle Anregungstypen gewählt. Weiter wurden diejenigen Spektrallinienpaare ausgewählt, die bei allen Anregungsbedingungen annehmbare Werte der verfolgten Parameter aufweisen, und schließlich wurde für jedes der untersuchten Elemente der geeignetste Anregungstyp ausgewertet.

Die auf diese Weise ausgewählten günstigsten Spektrallinienpaare, nämlich Si 288/Co 304 bzw. Si 288/Co 306, Fe 302/Co 306 bzw. Fe 296/Co 306, Fe 259,9/Co 258 bzw. Fe 259,8/Co 258 und Ca 315/Co 304 bzw. Ca 315/Co 306 kommen in den weiteren Etappen der komplexen Auswertung der Mittelspannungsfunkenentladung zur Verwendung.

*Der Verfasser dankt Doz. Ing. M. Matherny, CSc., für die Anregung zu dieser Arbeit und Doz. Ing. E. Plško, DrSc., aus dem Geologischen Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Komenský-Universität in Bratislava für die wertvolle Diskussion.*

## Literatur

1. Matherny, M., *Rozpravy NTM v Prahe* **13**, 53 (1964).
2. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 407 (1971).
3. Flórián, K., Matherny, M. und Rybárová, Ž., *Chem. Zvesti* **25**, 415 (1971).
4. Flórián, K., Matherny, M. und Juričková, V., *Chem. Zvesti* **25**, 421 (1971).
5. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 431 (1971).
6. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **27**, 55 (1973).
7. Strasheim, A. und Keddy, R. J., *Appl. Spectrosc.* **12**, 29 (1958).
8. Holdt, G. und Strasheim, A., *Appl. Spectrosc.* **14**, 64 (1960).
9. Holdt, G., *Emissionsspektroskopie*, S. 63. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
10. Matherny, M., *Chem. Zvesti* **24**, 112 (1970).
11. Matherny, M. und Poláček, J., *Chem. Zvesti* **24**, 265 (1970).
12. Matherny, M. und Poláček, J., *Chem. Zvesti* **24**, 278 (1970).
13. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **27**, 183 (1973).
14. Koller, L. und Zimmer, K., *Magy. Kém. Foly.* **77**, 335 (1971).
15. Nová-Špačková, A., *Symposium über Spurenelementbestimmung in Rohmaterialien*, S. 119. Verlag der Komenský-Universität, Bratislava 1969.
16. Plško, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 1246 (1965).
17. Flórián, K. und Matherny, M., unveröffentlichte Ergebnisse; vorgetragen auf der Sitzung des Arbeitskreises für Atomspektrochemie der Tschechoslowakischen Spektroskopischen Gesellschaft, Prag 1972.
18. Flórián, K., unveröffentlichte Ergebnisse; vorgetragen auf der Sitzung der Arbeitsgruppe für Spektrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Debrecen 1972.

19. Zajdel, A. N., Prokofjev, V. K., Rajskej, S. M., Slavnij, V. A. und Šrejder, E. Ja., *Tablici spektralnych linij*. (Spektrallinientabellen.) Izd. Nauka, Moskau 1969.
20. Török, T. und Zimmer, K., *Quantitative evaluation of spectrograms by means of l-transformation*. Akadémiai kiadó, Budapest 1972.
21. Pliško, E., *Chem. Zvesti* **23**, 150 (1969).
22. Lavrin, A. und Matherny, M., *Programm GAMA/KA-LM-72*, unveröffentlichte Angaben; vorgetragen auf der Sitzung der Arbeitsgruppe für Spektrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Debrecen 1972.
23. Flórián, K., *Programm SD.LTR.KP-F-72*, unveröffentlichte Angaben.
24. Lavrin, A. und Matherny, M., *Programm SD-LM-69*, unveröffentlichte Angaben.

Übersetzt von M. Matherny