

# Studium der Anregung von Emissionsspektren in der Mittelspannungsfunkenentladung. VIII. Bestimmung der Homologie von Spektrallinienpaaren bei der Verwendung von Cu-Schüttelektroden

K. FLÓRIÁN und N. PLIEŠOVSKÁ

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

Eingegangen am 28. Juni 1976

Der vorliegende Teil der Arbeitsserie knüpft an die Ergebnisse der vorläufigen Auswahl der Spektrallinienpaare unter Anwendung der Korrelations-Regressionsanalyse an. Dieser Teil ist das letzte Glied der Beurteilung des Einflusses von Abänderungen einiger elektrischer Parameter der Mittelspannungsfunkenentladung auf die Anregung der Emissionsspektren der Nebenelemente der MgO-Matrix bei kontinuierlicher Zuführung der Proben in das Plasma mittels Kupfer-Schüttelektroden.

The present work links up with the results of a preliminary selection of the pairs of spectral lines by means of the correlation-regression analysis. It is the last part of a complex evaluation of the influence of changes of some electrical parameters of the medium voltage spark discharge on the excitation of emission spectra of the subordinate elements of the MgO matrix at a continuous supply of samples into the arc plasma using the Cu sifter electrodes.

Настоящая работа, являющаяся одной из серии работ, исходит из результатов, полученных при предварительном выборе пар спектральных линий с помощью корреляционно-регрессного анализа. Это последняя статья комплексного исследования, изучающего вопрос влияния изменения некоторых электрических параметров искры среднего напряжения на возбуждение спектров излучения побочных элементов MgO матриц. Проба поступала в плазму непрерывно, т. к. были использованы медные электроды просыпки.

Bei der Bestimmung der Homologie von Spektrallinienpaaren wird in der Emissionsspektrochemie von den Ergebnissen der unter Anwendung der Methode der Streudiagrammparameter [1—3] vollzogenen Korrelations-Regressionsanalyse sowie auch von dem von *Matherny* [4, 5] eingeführten Testverfahren ausgegangen, welches sich auf die von *Plško* [6] definierten Wertungskoeffizienten stützt. Ein

vereinfachtes Schema des in allgemeiner Form von *Matherny* [4, 5] ausgearbeiteten Testverfahrens wurde in der Arbeit [7] beschrieben. In Zusammenhang mit der genannten Testprozedur ist jedoch auf den Umstand hinzuweisen, daß die Glaubwürdigkeit der angewendeten statistischen Aussagen in einigen Fällen beträchtlich beeinflusst sein kann.

Das statistische Testen der gegenseitigen Übereinstimmung der Koeffizienten  $w_{\text{orth}}$ ,  $w_T$  und  $w_C$ , anhand dessen darüber entschieden werden soll, ob für die gewählte statistische Sicherheit die durch die Gleichung (1) gegebene Bedingung der „idealen“ Homologie [4–6] erfüllt ist, ist in bedeutendem Maße vom Werte der Standardabweichung des Koeffizienten  $w_T$  abhängig, welcher das Verhältnis der Richtungstangenten des analytischen und des Bezugslements darstellt [6]

$$w_T = w_{\text{orth}} = w_C = 1 \quad (1)$$

$$w_T = \frac{B_X}{B_R} \quad (2)$$

Die Standardabweichung dieses Koeffizienten wird nach der Beziehung (3) berechnet [4]

$$s_{w_T} = \sqrt{\frac{1}{B_R^2} \cdot s_{B_X}^2 + \frac{B_X^2}{B_R^4} \cdot s_{B_R}^2} \quad (3)$$

Da von den drei verglichenen Koeffizienten die Standardabweichung nur beim Koeffizienten  $w_T$  bestimmt werden kann, lehnt sich das gesamte Testverfahren an diesen Wert an, infolgedessen werden die entsprechenden kalkulierten Testwerte für das Testen der gegenseitigen Übereinstimmung der obengenannten Koeffizienten nach den folgenden Beziehungen berechnet [4]

$$t_c = t_{\text{kalk}(w_T - w_C)} = \frac{|w_T - w_C|}{s_{w_T}} \quad (4)$$

$$t_c = t_{\text{kalk}(w_T - w_{\text{orth}})} = \frac{|w_{\text{orth}} - w_T|}{s_{w_T}} \quad (5)$$

Wenn man erwägt, daß die Bestätigung der getesteten Hypothese, d.h. der Übereinstimmung der verglichenen Koeffizienten durch die Erfüllung der Bedingung

$$t_c \leq t_{\text{tab}} \quad (6)$$

bedingt ist, wo  $t_{\text{tab}}$  den tabellierten Wert der Studentschen Verteilung [8] für die gewählte statistische Sicherheit und den entsprechenden Freiheitsgrad darstellt, wird der Einfluß des Wertes  $s_{w_T}$  auf das Ergebnis des statistischen Testes deutlich.

Bei der Untersuchung der Verteilung der relativen Standardabweichung des Parameters  $w_T$  ausgedrückt durch die Beziehung (7)

$$s_{w_{T,r}} = \frac{s_{w_{T,r}}}{w_T} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (7)$$

wurde in 242 Fällen das auf Abb. 1 wiedergegebene Histogramm gewonnen. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß die relativen Standardabweichungen in den Grenzen von 0,0 bis 20,0% mehr oder weniger normal verteilt sind. Diese Verteilung wird durch Werte, die größer als 20% sind gestört. Diese Werte stammen offensichtlich von Extremfällen, wo es jedoch notwendig sein wird das Testergebnis und besonders die Interpretation der gewonnenen Ergebnisse sorgsam zu erwägen.

Die Ursachen der extrem hohen Werte  $s_{w_{T,r}}$  sind, in Übereinstimmung mit der Gleichung (3), wie bereits in der Arbeit [9] darauf hingewiesen wurde, entweder in den Werten der Richtungstangenten der Eichgeraden, oder in den Werten deren Standardabweichungen zu suchen; in jedem Falle ist eine nochmalige Überprüfung dieser Werte zu empfehlen.

### Experimenteller Teil

Die beschriebene Methode der Homologiebestimmung von Spektrallinienpaaren bezieht sich nur auf die Spektrallinienpaare, die von Atom-Spektrallinien des analytischen und des

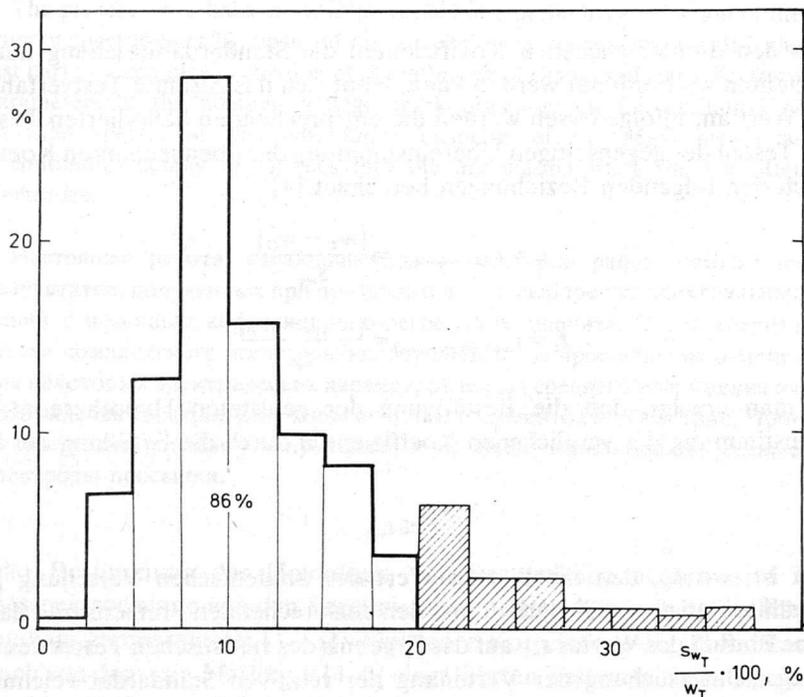


Abb. 1. Histogramm der Verteilung der Werte der relativen Standardabweichungen der Parameter  $w_T$ .

Bezugselements gebildet sind. Aus diesem Grunde war es notwendig bei der Verfolgung der Nebenelemente der MgO-Matrix sich nur auf die Verfolgung der Spektrallinienpaare Si/Co, Fe/Co und Al/Co zu beschränken, denn im Falle von Ca wurden Ionen-Spektrallinien verwendet. Die Werte der Koeffizienten  $w_{\text{orth}}$  für die einzelnen Spektrallinienpaare wurden bereits bei der Durchführung der Korrelations-Regressionsanalyse bestimmt [10], die Werte des Koeffizienten  $w_C$ , der ein Quotient der Werte der Anregungsspannungen der verfolgten Spektrallinienpaare ist, sind aufgrund der tabellierten Werte der zugehörigen Konstanten bekannt: diese wurden in der Arbeit [11] angeführt. Die Werte der Richtungstangenten der Eichgeraden der analytischen Elemente ( $B_x$ ) wurden in der Arbeit [12] bestimmt, es blieben nur noch die Werte der Richtungstangenten der Eichgeraden des Bezugselements ( $B_R$ ) zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden Eichproben mit abgestuftem  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Gehalt (1,0 bis 0,05%) und konstanten Konzentrationen der analytischen Elemente vorbereitet. Diese

Tabelle 1

Ergebnisse der Homologiebestimmung der verfolgten Spektrallinienpaare

Spektral- linienpaar	Zündungs- zahl $\cdot s^{-1}$ Polarität	100			50		
		+	-	±	+	-	±
<u>Al 308</u> Co 304	A <sup>+</sup> B	V	V	O	O	O	O
<u>Al 308</u> Co 306	A <sup>+</sup> B	V	O	O	O	O	O
<u>Si 288</u> Co 304	A B	V	V	V	V	V	V
<u>Si 288</u> Co 306	A B	V	V	O	O	V	O
<u>Fe 296</u> Co 306	A B	I	O	I	O	I	O
<u>Fe 302</u> Co 306	A B	I	V	I	O	V	O

**Bemerkung:**

A — diskontinuierliche Zuführung der Probe in die Entladung (Verdampfung aus dem Krater der Graphit-Trägerelektrode).

B — kontinuierliche Zuführung der Probe in die Entladung unter Verwendung von Cu-Schüttelektroden.

I — „ideale“

V — „genügende“

O — „ungenügende“

} Homologie im Sinne der Definition in den Arbeiten [4, 5].

+ Die Spektrallinienpaare Al/Co wurden im Falle „A“ nicht verfolgt.

Eichproben wurden unter den in der Arbeit [11] angeführten und in [10] präzisierten experimentellen Bedingungen abgefunkt, wobei alle sechs Anregungsarten, die sich in Zündungszahl und Polarität der Trägerelektrode unterschieden, zur Anwendung kamen. Die Werte der Richtungstangenten der Eichgeraden wurden auf ähnliche Weise wie in der Arbeit [12] gewonnen. Die Werte der Parameter  $B_R$  wurden nacheinander für solche Paare Co 304/X, bzw. Co 306/X bestimmt, wo X nacheinander Al, Fe und Si darstellt, um die Parameter  $w_T$  für alle ausgewählten Spektrallinienpaare, die der Korrelations-Regressionsanalyse [10] unterzogen wurden, berechnen zu können. Die eigentliche statistische Auswertung erfolgte unter Anwendung des Programms *SD-LM-70* [13] am Computer. Die Ergebnisse der Homologiebestimmung der Spektrallinienpaare sind in Tabelle 1 zusammengestellt, in welcher zum Vergleich auch die Ergebnisse angeführt werden, die bei der ähnlichen Bewertung der verfolgten Anregungsarten in der Mittelspannungsfunkenentladung bei der Verdampfung der Proben aus dem Krater der Graphit-Trägerelektrode gewonnen wurden [7].

### Diskussion

Auch bei der diskutierten Wertung der Homologie von Spektrallinienpaaren kamen Fälle extrem hoher Werte der Standardabweichungen des Parameters  $w_T$  vor, es handelt sich jedoch entweder um Fälle, wo das verfolgte Spektrallinienpaar die Grundkriterien der Auswahl im Sinne der Definition aus der Arbeit [5] nicht erfüllte, oder verwies der statistische Test auf eine „ungenügende“ Homologie, wo eine eventuelle Veränderung des Wertes der zugehörigen Standardabweichung zu keiner Verzerrung der gewonnenen Ergebnisse führen kann. Aus dem angeführten Grunde erübrigt es sich, diese Fälle näher zu betrachten.

Die Beurteilung der Ergebnisse der Homologiebestimmung von Spektrallinienpaaren, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind, weist eindeutig darauf hin, daß — bis auf kleine Ausnahmen — die in den vorhergehenden Teilen der komplexen Studie ausgesprochenen Feststellungen bestätigt wurden, in deren Sinne bei der Anwendung der kontinuierlichen Zuführung der Proben in die Entladung mittels Cu-Schüttelektroden die günstigsten Ergebnisse mit 100 Zündungen pro Sekunde und bei Anwendung von gleichgerichteten Impulsen (+ oder – Polarität der Trägerelektrode) erzielt werden. In diesen Fällen wird nämlich wenigstens eine „genügende“ Homologie auch bei solchen Spektrallinienpaaren erreicht, bei denen bei den anderen Anregungsarten eine „ungenügende“ Homologie festgestellt wird.

Ein Vergleich der Ergebnisse, die einerseits bei kontinuierlicher Zuführung der Proben ins Plasma und bei der diskontinuierlichen Zuführung (Verdampfung aus dem Krater der Graphit-Trägerelektrode) andererseits gewonnen wurden, geht eindeutig zugunsten der diskontinuierlichen Methode aus, bei der hinsichtlich der Homologiebestimmung der Spektrallinienpaare bei allen verfolgten Anregungsarten wesentlich günstigere Ergebnisse erzielt wurden. Am ausgeprägtesten kommt

diese Tatsache bei den Spektrallinienpaaren Si 288/Co 304 und Fe 296/Co 306 zum Ausdruck. Da bei der Wertung der Ergebnisse der Korrelations-Regressionsanalyse [10] und auch bei dem Vergleich der Richtungstangenten der Eichgeraden [12] die beobachteten Unterschiede zwischen beiden Zuführungsarten der Proben ins Plasma nur eine teilweise Deutung von so prägnanten Unterschieden zulassen, muß die Ursache der beobachteten Unterschiede auch den Werten der Richtungstangenten der Eichgeraden des Bezugslements, d.h. den Werten  $B_R$  zugeschrieben werden.

### Schlußfolgerung

Es wurde die Homologie von Spektrallinienpaaren bei der Anregung von MgO-Matrizen in sechs verschiedenen Typen der Mittelspannungsfunkenentladung bei kontinuierlicher Zuführung der Proben ins Plasma mittels Cu-Schüttel-elektroden bestimmt. Die gewonnenen Ergebnisse wurden mit entsprechenden Ergebnissen, die man bei diskontinuierlicher Zuführung der Proben ins Plasma gewann, verglichen, wobei festgestellt wurde, daß im letztgenannten Falle ausgeprägt günstigere Ergebnisse erzielt wurden. Die beobachteten Unterschiede zwischen den verglichenen Zuführungsarten der Proben ins Plasma sind vor allem den gegensätzlichen Änderungen der Werte der Richtungstangenten der Eichgeraden der analytischen Elemente und des Bezugslements zuzuschreiben.

Die Verfasser sind Herrn Doz. M. Matherny, CSc., für viele wertvolle Bemerkungen zu Dank verbunden.

### Literatur

1. Holdt, G., *Emissionsspektrochemie*, S. 63. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
2. Holdt, G. und Strasheim, A., *Appl. Spectrosc.* **14**, 64 (1960).
3. Strasheim, A. und Keddy, R. J., *Appl. Spectrosc.* **12**, 29 (1958).
4. Matherny, M., *Chem. Zvesti* **24**, 112 (1970).
5. Matherny, M., *Spectrosc. Lett.* **6**, 711 (1973).
6. Pliško, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 1246 (1965).
7. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **31**, 53 (1977).
8. Sadowski, W., *Matematická statistika*. (Mathematische Statistik.) S. 379. Alfa, Bratislava 1975.
9. Flórián, K., *Dissertation*. Archiv UK, Bratislava 1972.
10. Flórián, K. und Pliešovská, N., *Chem. Zvesti* **31**, 197 (1977).
11. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **28**, 204 (1974).
12. Flórián, K. und Pliešovská, N., *Chem. Zvesti* **31**, 215 (1977).
13. Lavrin, A. und Matherny, M., *Programm SD-LM-70*; unveröffentlichte Angaben.

Übersetzt von H. Seidel