

Prüfung der Homologie von Spektrallinienpaaren

M. MATHERNY

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

Eingegangen am 23. März 1970

Die Homologie von Spektrallinienpaaren wird mit der Methode des Bezugs-elementes mit Hilfe von geeignet gewählten statistischen Testen bestimmt; diese werden mit Größen durchgeführt, die aus Streudiagrammen, aus Richtungstangenten analytischer Geraden, sowie aus den Werten der Anregungsspannungen der verglichenen Spektrallinien, gewonnen werden. Anhand dieser Teste können die Fälle einer idealen, ausreichenden oder ungenügenden Homologie von Spektrallinienpaaren bestimmt werden, wodurch die Wertungskriterien für die spektrochemischen analytischen Methoden erweitert werden.

The homology of the spectral-line pairs is determined on the basis of the scatter diagrams parameters, of the slope of the analytical functions, as well as of the excitation potential values of compared spectral-lines. The reference element method is used. As a result of these statistical tests three different cases can be involved: the case of ideal homology, the case of sufficient homology and the case of insufficient homology. By these the evaluation criteria of spectrochemical analytical methods are extended.

Gerlach's Definition der Homologie von Spektrallinienpaaren [1] wurde in der letzten Zeit von *Pliško* [2] in dem Sinne präzisiert daß außer den ursprünglichen Voraussetzungen im Idealfall die Gleichung (1) gelten muß

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

Als ausreichende Homologiebedingung kann noch der durch die folgenden Ungleichungen ausgedrückte Zustand angesehen werden

$$w_C > w_{\text{orth}} > w_T, \quad (2a)$$

$$w_C < w_{\text{orth}} < w_T. \quad (2b)$$

Wenn der Wert des orthogonalen Regressionskoeffizienten außerhalb der Spannweite der Werte w_C und w_T fällt, kann das gewählte analytische Spektrallinienpaar unter den gegebenen Experimentalbedingungen nicht mehr als homolog angesehen werden. Dieser Fall kann durch eine der folgenden Ungleichungen ausgedrückt werden

$$w_{\text{orth}} > (w_T, w_C), \quad (3a)$$

$$w_{\text{orth}} < (w_T, w_C). \quad (3b)$$

Außer dem orthogonalen Regressionskoeffizienten muß für die Beurteilung der Homologie auch die Beziehung zwischen den Regressionskoeffizienten w_x und w_r einerseits, und dem Koeffizienten w_T andererseits, geprüft werden.

Die Festlegung, ob eine ideale, ausreichende oder ungenügende Homologie vorliegt, ist noch dadurch erschwert, daß die Bestimmung einiger Koeffizienten von zwei Größen mit zufallsmäßig veränderlichem Charakter abhängig ist. Dadurch haftet der Bestimmung ein gewisser Fehler an, der durch die Standardabweichung ausdrückbar ist. Die statistische Auswertung der Streudiagramme [3, 4] ermöglicht die Berechnung der Standardabweichungen der Bestimmung der Regressionskoeffizienten w_x und w_r , ermöglicht aber nicht die Berechnung der Standardabweichung der Bestimmung des orthogonalen Regressionskoeffizienten. Über diesen Koeffizienten ist bisher nur so viel bekannt [5], daß der Wert seiner Standardabweichung kleiner als das arithmetische Mittel der Standardabweichungen beider Regressionskoeffizienten ist, der absolute Wert sich aber nicht berechnen läßt

$$s_{w_{\text{orth}}} < \frac{1}{2} (s_{w_x} + s_{w_r}). \quad (4)$$

Weiter gilt es, je kleiner der von den Regressionslinien w_x und w_r gebildete Winkel, desto kleiner ist die Standardabweichung $s_{w_{\text{orth}}}$. Ähnlich kann bei der Berechnung des Koeffizienten w_C die Standardabweichung nicht ermittelt werden, da die Werte der Standardabweichungen der den Spektrallinien entsprechenden Anregungsspannungen nicht bekannt sind.

Bei der Bestimmung der Richtungstangenten der analytischen Geraden, welche mit der Methode der kleinsten Wurzeln konstruiert wurden [6], erhält man nicht nur die Werte der Richtungstangenten, sondern auch die entsprechenden Standardabweichungen. Deshalb ist es bei Anwendung der Methode des Fehlerfortpflanzungsgesetzes die Berechnung der Standardabweichung s_{w_T} möglich. Für diese Bestimmung gilt die folgende Gleichung

$$s_{w_T} = \sqrt{\frac{1}{B_r^2} \cdot s_{B_x}^2 + \frac{B_x^2}{B_r^4} \cdot s_{B_r}^2}. \quad (5)$$

Aus dem obengenannten geht hervor, daß die Entscheidung, ob eine ideale, eine ausreichende oder eine ungenügende Homologie von Spektrallinienpaaren vorliegt, nur anhand einer Serie geeigneter gewählter statistischer Teste getroffen werden kann.

Theoretischer Teil*

Um die Homologie zu testen, ist es also notwendig vorher die Werte der Anregungsspannungen der verglichenen Spektrallinien zu kennen, weiter die Richtungstangenten ihrer analytischen Geraden, sowie auch die Standardabweichungen dieser Richtungstangenten. Der Test setzt auch die Kenntnis der Anzahl der Meßpaare M voraus, aus welchen die Richtungstangenten der analytischen Geraden berechnet wurden. Weiter ist es natürlich notwendig aus den N -Paaren der Y_x - und Y_r -Werte ein Streudiagramm komplett auszuwerten [4, 7].

* Die im Text benützten Symbole sind auf Seite 119 erklärt.

In Übereinstimmung mit den Grundsätzen der Statistik wurden schon verschiedene Teste für die Emissionsspektrochemie vorgeschlagen [8, 9], welche hier in den einzelnen Fällen geeigneterweise anzuwenden sind. In erster Linie ist es der Test der Ablehnung einer Übereinstimmung zweier Standardabweichungen, der beim Testen der Standardabweichungen s_{Y_X} und s_{Y_T} , sowie auch beim Testen der Standardabweichungen s_{Y_X} und s_{AY} zu verwenden ist. Der Test wird immer für den Fall $s_1 > s_2$ folgendermaßen vorgenommen

$$\frac{s_1}{s_2} = t_c. \quad (6)$$

Der berechnete t_c -Wert wird mit dem Tabellenwert t_{tab} für die gewählte statistische Sicherheit und den Freiheitsgrad (Fraktile $f = N$) verglichen. Die tabellarischen Werte werden aus den statistischen Tabellen [10] entnommen.

Der zweite verwendbare Test dient zum Testen der Übereinstimmung einer Größe, die das arithmetische Mittel einer Gruppe von Werten darstellt, bei welcher der Bestimmungsfehler durch die entsprechende Standardabweichung ausgedrückt werden kann, mit Eins oder von einer beliebig gewählten Zahl, welche, allerdings nicht durch eine Standardabweichung gekennzeichnet ist. Dieser Test kann auch zum prüfen der Übereinstimmung des Koeffizienten w_T mit Eins, und zum testen desselben Koeffizienten auf Übereinstimmung mit den Koeffizienten w_C und w_{orth} benützt werden, da diese keine eigene Standardabweichungen besitzen

$$\frac{|w_T - 1|}{s_{w_T}} = t_c, \quad (7)$$

$$\frac{|w_T - w_C|}{s_{w_T}} = t_c, \quad (8)$$

$$\frac{|w_T - w_{orth}|}{s_{w_T}} = t_c. \quad (9)$$

Die Tabellenwerte t_{tab} werden aus den Tabellen abgelesen und für den Test nach Student für die gewählte statistische Sicherheit und den Freiheitsgrad $f = M - 1$, resp. bei dem Test nach Gleichung (9) für den Freiheitsgrad $f = 1/2(M + N - 2)$, unter der Voraussetzung, daß $M \doteq N$ angewendet.

Der letzte anwendbare Test ist der Test der Ablehnung einer Übereinstimmung zwischen zwei durch selbstständige Standardabweichungen charakterisierten Größen, zwischen denen keine stochastische Beziehung besteht. Dieser Test kann vorteilhaft zur Prüfung der Übereinstimmung des Koeffizienten w_T mit den Regressionskoeffizienten w_x und w_r angewandt werden. Die nötigen Tabellenwerte müssen wiederum aus den Tabellen für Students Test abgelesen werden, jeweils für die bestimmte gewählte statistische Sicherheit und für den Freiheitsgrad $f = M + N - 2$ unter der Voraussetzung, daß $M \doteq N$. Die Teste sind durch folgende Gleichungen ausgedrückt

$$\frac{|w_T - w_x|}{s_d} \cdot \sqrt{\frac{M \cdot N}{M + N}} = t_c, \quad (10)$$

$$s_d, w_T - w_X = \sqrt{\frac{s_{w_T}^2(M-1) + s_{w_X}^2(N-1)}{M+N-2}}, \quad (11)$$

$$\frac{|w_T - w_X|}{s_d} \cdot \sqrt{\frac{M \cdot N}{M+N}} = t_c, \quad (12)$$

$$s_d, w_T - w_r = \sqrt{\frac{s_{w_T}^2(M-1) + s_{w_r}^2(N-1)}{M+N-2}}. \quad (13)$$

Der Wert des Korrelationskoeffizienten r wird in der Regel auf die Übereinstimmung mit Null getestet, und die gegenseitige Übereinstimmung der Regressionskoeffizienten w_X und w_r wird nach dem von *Holdt* und *Strasheim* [3] vorgeschlagenen Verfahren geprüft.

Die Ablehnung einer Übereinstimmung der getesteten Größen drückt die Ungleichheit (14) aus

$$t_c > t_{\text{tab}} \quad (14)$$

und wird mit dem Zeichen \ominus bezeichnet. Wenn aber

$$t_c \leq t_{\text{tab}} \quad (15)$$

dann wird die Übereinstimmung als signifikant betrachtet, und mit dem Zeichen \oplus bezeichnet.

Experimenteller Teil

Um die Bedeutung und Zweckmäßigkeit des vorgeschlagenen Homologie-Testverfahren zu demonstrieren, wurden einige schon früher veröffentlichte Angaben über die Korrelationseigenschaften der Resonanzlinien der Alkalienelemente bei Flammenanregung [11] benützt, weiter Angaben über die Analyse nichtleitender Materialien bei Anregung im Wechselstromabreißbogen [12, 13] und einige neue, zu diesem Zweck vorgenommene Messungen. Die Auswertungsergebnisse des Verlaufes der analytischen Geraden und der Streudiagramme sind in Tabelle 1, und ihre Testung nach dem vorgeschlagenen Verfahren in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Diskussion

Die durch testen bestätigte signifikante Übereinstimmung der Standardabweichungen s_{Y_X} und s_{Y_r} bestätigt einerseits den gleichen Streuungscharakter der Werte Y_X und Y_r und, andererseits, die zweifellose lineare Korrelation dieser zwei Variablen. Der Wert des Korrelationskoeffizienten wird in der Regel auf seine Übereinstimmung mit Null geprüft, und eine signifikante Übereinstimmung hinsichtlich der Korrelation wird als ungünstiger Zustand betrachtet. Es kann jedoch auch eine weitere Kombination zugelassen werden u. zw., daß der Wert des Korrelationskoeffizienten schon signifikant von Null abweicht, die Standardabweichungen s_{Y_X} und s_{Y_r} aber noch nicht signifikant übereinstimmen. Wenn schließlich der Korrelationskoeffizient signifikant von Null verschieden ist, und die Standardabweichungen s_{Y_X} und s_{Y_r} übereinstimmen, ist die Korrelation völlig ausreichend.

Die obenerwähnten Testverfahren und deren Aussagen ergänzt auch der Test der Übereinstimmung der Regressionskoeffizienten w_X und w_r . Die Übereinstimmung der Koeffizienten bedeutet, daß die Y_X - und Y_r -Werte durch einen signifikant identi-

Tabelle 1

Statistische Parameter der analytischen Geraden und der Streudiagramme

Parameter	Flammenanregung			Anregung im Wechselstromabreißbogen			
	Analytische Linienpaare						
	K 769,90 K 766,50	Na 589,00 Li 670,80	Ni 303,79 Co 304,40	Al 308,22 Co 304,40	Te 288,50 Co 304,40	Au 267,50 Co 304,40	V 318,54 Co 258,53
<i>M</i>	20	20	32	32	32	32	32
$B_x \pm s_{B_x}$	0,553 ± 0,014	0,550 ± 0,017	0,520 ± 0,010	0,590 ± 0,061	0,610 ± 0,020	0,540 ± 0,050	0,750 ± 0,021
$B_r \pm s_{B_r}$	0,600 ± 0,020	0,400 ± 0,035	0,500 ± 0,030	0,500 ± 0,030	0,500 ± 0,030	0,500 ± 0,030	0,850 ± 0,050
<i>N</i>	36	36	38	38	38	38	38
<i>r</i>	0,940	0,712	0,957	0,969	0,476	0,680	0,558
s_{Y_x}	0,011	0,053	0,055	0,330	0,128	0,063	0,281
s_{Y_r}	0,012	0,049	0,057	0,275	0,119	0,119	0,233
$s_{\Delta Y}$	0,003	0,039	0,017	0,082	0,126	0,089	0,246
w_C	0,994	1,147	1,011	0,988	1,470	1,138	0,680
w_{orth}	1,010	1,050	0,964	1,067	1,170	0,412	1,392
$w_T \pm s_{w_T}$	0,972 ± 0,039	1,185 ± 0,028	1,040 ± 0,066	1,180 ± 0,070	1,220 ± 0,083	1,080 ± 0,119	0,882 ± 0,047
$w_x \pm s_{w_x}$	0,945 ± 0,057	0,784 ± 0,154	0,992 ± 0,050	0,910 ± 0,027	0,442 ± 0,134	1,227 ± 0,229	0,463 ± 0,116
$w_r \pm s_{w_r}$	0,834 ± 0,044	0,847 ± 0,142	0,934 ± 0,047	1,032 ± 0,031	0,512 ± 0,156	0,359 ± 0,064	0,672 ± 0,169

Tabelle 2

Testprüfungen der statistischen Parameter der analytischen Geraden und der Streudiagramme

Parameter	Analytische Linienpaare							
	K 769,90	Na 589,00	Ni 303,79	Al 308,22	Te 288,50	Au 267,50	V 318,54	
	K 766,50	Li 670,80	Co 304,40	Co 304,40	Co 304,40	Co 304,40	Co 258,53	
$t_{s_{Yx}} = s_{Yr}$ $S = 99,0\%$	+	+	+	+	+	+	+	+
$t_{s_{Yx}} = s_{AY}$ $S = 99,9\%$	- $s_{Yx} > s_{AY}$	+	- $s_{Yx} > s_{AY}$	- $s_{Yx} > s_{AY}$	+	+	+	+
$t_{r} = 0$ $S = 99,9\%$	-	-	-	-	+	-	-	-
$t_{w_T - 1}$ $S = 95,0\%$	+	- $w_T > 1$	+	- $w_T > 1$	- $w_T > 1$	+	- $w_T < 1$	- $w_T < 1$
$t_{w_T = w_C}$ $S = 95,0\%$	+	+	+	- $w_T > w_C$	+	+	- $w_T < w_C$	- $w_T > w_C$
$t_{w_T = w_{orth}}$ $S = 95,0\%$	+	+	+	+	+	- $w_T > w_{orth}$	- $w_T < w_{orth}$	- $w_T < w_{orth}$
$t_{w_x = w_r}$ $S = 99,0\%$	+	+	+	+	+	- $w_x > w_r$	+	+
$t_{w_T = w_x}$ $S = 99,0\%$	+	- $w_T > w_x$	+	- $w_T > w_x$	- $w_T > w_x$	- $w_T < w_x$	- $w_T < w_x$	- $w_T > w_x$
$t_{w_T = w_r}$ $S = 99,0\%$	+	- $w_T > w_r$	-	- $w_T < w_r$	- $w_T < w_r$	- $w_T < w_r$	- $w_T > w_r$	- $w_T > w_r$

schen Verteilungscharakter gekennzeichnet sind. Eine eindeutige Untersuchung des Streuungscharakters würde die Anwendung von Pearsons χ^2 -Test [5] erfordern. Die Anwendung dieses Testes erfordert aber eine weitere und tiefere Studie des Problems, so daß es den Rahmen des diskutierten Themas bedeutend überschreiten würde.

Über die Zweckmäßigkeit der Einführung der Methode des Bezugselementes entscheidet eindeutig der Test einer signifikanten Übereinstimmung der Werte s_{Y_x} und $s_{\Delta Y}$. Wenn nachgewiesen ist, daß $s_{Y_x} > s_{\Delta Y}$, dann ist die Benützung der angewendeten Bezugslinie berechtigt, falls aber $s_{Y_x} = s_{\Delta Y}$, dann verbessert das Bezugselement die Reproduzierbarkeit der Messung des Wertes ΔY schon nicht mehr. Falls $s_{Y_x} < s_{\Delta Y}$ ist, verschlechtert sich die Standardabweichung der analytischen Bestimmung durch die Anwendung der Methode des Bezugselementes.

Über die eigentliche Homologie der analytischen Linienpaare entscheiden gemeinsam folgende Tests der Übereinstimmung der verglichenen Größen: der Übereinstimmungstest der Werte w_T und w_C , der Übereinstimmungstest der Werte w_T und w_{orth} , sowie auch die Übereinstimmung des Wertes w_T mit Eins.

Falls $w_T = w_C$ und gleichzeitig $w_T = w_{orth}$, ist die Homologie ideal, und wenn noch $w_T = 1$, dann sind die Voraussetzungen der günstigsten Standardabweichungen der analytischen Bestimmung gegeben.

Wenn aber $w_T > w_C$ und $w_T = w_{orth}$, gegebenenfalls $w_T > w_{orth}$ und $w_C \leq w_{orth}$ resp. wenn $w_T < w_C$ und $w_T \leq w_{orth}$, gegebenenfalls $w_C \geq w_{orth}$, sind genügende Homologiebedingungen gegeben, da durch statistisches Testen die Ungleichungen (2a) und (2b) erwiesen wurden.

Wenn aber $w_T = w_C$, oder auch $w_T \neq w_C$, und die Ungleichungen (3a) oder (3b) gelten, sind schon nicht einmal genügende Homologiebedingungen der verglichenen Spektrallinien erfüllt.

Die Homologieteste beziehen sich also in jedem Fall auf den Grenzwert W_T , einerseits weil man bei diesem Wert die Standardabweichung berechnen kann, andererseits wurde von *Plško* und *Stachová* [14] für eine gewisse Anregungsprozedur experimentell bewiesen, daß die Übereinstimmung dieses Wertes mit dem Werte w_C von großer Bedeutung für die Homologie ist.

Die Parameter einiger für diesen Zweck ausgewählter analytischer Geraden und Streudiagramme (Tabelle 1) wurden nach dem oben angeführten Verfahren einer Serie statistischer Tests unterzogen (Tabelle 2). Von den angeführten Linienpaaren werden die Bedingungen einer idealen Homologie (Beziehung 1) nur von den Kaliumlinienpaaren, der Kombination Ni/Co und Na/Li erfüllt. Bei den Linienkombinationen K/K und Ni/Co wurden nicht nur die durch Gleichung (1) definierten Bedingungen erfüllt und eine signifikante Übereinstimmung der Werte w_x und w_r erreicht, sondern sogar der Wert $s_{\Delta Y}$ war mit einer statistischen Sicherheit von 99,9% signifikant kleiner als der Wert s_{Y_x} . Dieser Umstand beweist, daß die Anwendung des Bezugselementes in bedeutendem Maße die Präzision der analytischen Bestimmung erhöht.

Ausreichende, durch die Beziehungen (2a) und (2b) definierte Homologiebedingungen erfüllen die analytischen Linienpaare Al/Co und Te/Co, bei welchen ebenfalls eine signifikante Übereinstimmung zwischen den Werten w_x und w_r erreicht wurde. Bei dem Paar Al/Co ist sogar der Wert $s_{\Delta Y}$ signifikant kleiner als s_{Y_x} , aber die Werte w_x und w_r sind kleiner als w_T . Diesen Tatsachen entspricht auch der Befund, daß sich der Wert $s_{\Delta Y}$, im Vergleich mit den Werten der drei erstgenannten analytischen Paare, erheblich verschlechtert hat.

Ungenügende Homologiebedingungen, wie sie durch die Ungleichungen (3a) und (3b) definiert sind, weisen die analytischen Linienpaare Au/Co und V/Co auf. Bei ihnen wurde zwar in einem Falle eine Übereinstimmung der Werte w_C mit w_C erreicht, nicht aber eine Übereinstimmung des Wertes w_T , weder mit w_{orth} noch mit w_x und w_r . Das analytische Paar V/Co hat dabei den größten $s_{\Delta Y}$ -Wert, stellt also den Fall der ungünstigsten Standardabweichung der analytischen Bestimmung dar.

Symbole

w_C	Koeffizient $w_C = E_x/E_r$
E_x	Anregungsspannung der analytischen Linie
E_r	Anregungsspannung der Linie des Bezugselementes
w_T	Koeffizient $w_T = B_x/B_r$
B_x	Richtungstangente der analytischen Gerade der analytischen Spektrallinie
s_{B_x}	Standardabweichung der Bestimmung von B_x -Werte
B_r	Richtungstangente der analytischen Gerade der Bezugslinie
s_{B_r}	Standardabweichung der Bestimmung von B_r -Werte
s_{w_T}	Standardabweichung der Bestimmung von w_T -Werte
w_{orth}	orthogonaler Regressionskoeffizient
$s_{w_{orth}}$	Standardabweichung der w_{orth} -Werte
w_x	Regressionskoeffizient der die Y_x -Werte zum \bar{Y}_r -Wert ausgleicht
s_{w_x}	Standardabweichung der Bestimmung von w_x -Werte
w_r	Regressionskoeffizient der die Y_r -Werte zum \bar{Y}_x -Wert ausgleicht
s_{w_r}	Standardabweichung der Bestimmung von w_r -Werte
Y_x	Logarithmus des Intensitätswertes einer analytischen Linie
s_{Y_x}	Standardabweichung der Bestimmung von Y_x -Werten
Y_r	Logarithmus des Intensitätswertes einer Bezugslinie
s_{Y_r}	Standardabweichung der Bestimmung von Y_r -Werten
$s_{\Delta Y}$	Standardabweichung der ΔY -Werte, $\Delta Y = Y_x - Y_r$
M	Anzahl der Meßpaare ΔY und $\log C_x$
N	Anzahl der Meßpaare Y_x und Y_r
t_c	berechneter Testwert
t_{tab}	tabellarer Testwert
f	Freiheitsgrad für die statistische Sicherheit S [%]
r	Korrelationskoeffizient

Literatur

1. Gerlach W., Schweitzer E., *Die chemische Emissionsspektroanalyse*. I. Teil: *Grundlagen und Verfahren*, S. 112, Leipzig 1930.
2. Plško E., *Collect. Czech Chem. Commun.* **30**, 1246 (1965).
3. Holdt G., Strasheim A., *Appl. Spectrosc.* **14**, 64 (1960).
4. Holdt G., *Emissionsspektroskopie*, S. 63. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
5. Hald A., *Statistical Theory with Engineering Applications*, S. 501, New York 1954. (Russische Übersetzung, Izdatelstvo inostranoj literatury, Moskau 1956.)
6. Lavrín A., Matherny M., *Rechenprogramm AF-LM-69*, unveröffentlichte Ergebnisse.
7. Lavrín A., Matherny M., *Rechenprogramm SD-LM-70*, unveröffentlichte Ergebnisse.

8. Swietoslawska J., *Spektralna analiza emisyjna*. Kap. VII, S. 300. Państwowe wydawnictwo naukowe, Warszawa 1957.
9. Kaiser H., Specker H., *Z. Anal. Chem.* **149**, 46 (1956).
10. Graf U., Henning H. J., laut Doerffel K., *Z. Anal. Chem.* **185**, 1 (1962).
11. Filo O., Lavrín A., Matherny M., *Mikrochim. Acta* **1967**, 801.
12. Matherny M., *Chem. Anal.* **11**, 1053 (1966).
13. Matherny M., Reitznerová E., *Zborník vedeckých prác VŠT*, Košice, im Druck.
14. Plško E., Stachová J., unveröffentlichte Ergebnisse.

Übersetzt von M. Matherny