

Studium der Anregung von Emissionsspektren in der Mittelspannungsfunkenentladung. V. Überprüfung der Wahl der Spektrallinienpaare mittels der Methode der Streudiagramme 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 23. März 1976

Diese Arbeit befaßt sich mit der Überprüfung der Wahl der Spektrallinienpaare mittels der Korrelations-Regressionsanalyse, die sich auf die Bewertung der Streudiagrammparameter bei kontinuierlicher Zufuhr der Proben in das Plasma unter Verwendung von Cu-Schüttelektroden stützt.

In the present work the selection of the spectral line pairs is verified by means of the correlation-regression analysis based upon the evaluation of parameters of the scatter diagrams at a continuous supply of samples into the arc plasma when using the Cu sifter electrodes.

С помощью метода корреляционно-регрессного анализа, который изучает параметры диаграмм рассеяния, были выбраны пары спектральных линий. Пробы вносились в плазму с помощью метода пересыпки при использовании медных электродов.

In den vorhergehenden Teilen der Arbeitsserie, die die spektrochemischen Eigenschaften der Mittelspannungsfunkenentladung untersuchen [1—4] wurde die gleichzeitige Anregung der gesamten Probe in der Bohrung der Graphit-Trägerelektrode untersucht. Es wurde festgestellt, daß bei der Anwendung der Funkenentladung der Transport der Probe in die Entladung auf zwei Wegen erfolgt, u. zw. einmal direkt durch die Verdampfung und zum anderen, hauptsächlich durch die mechanische „Zerstäubung“ der Probe von der Stirnfläche der Elektrode, was durch die die Funkenentladung begleitende Schall-Stoßwelle verursacht wird. Hinsichtlich der Abgeschlossenheit der ganzen Studie erwies es sich als notwendig auch eine solche Art der Zuführung der Probe in das Plasma zu untersuchen, bei der die Probe mehr oder weniger kontinuierlich auf mechanischem Wege in das Plasma gelangt. Wegen ihrer Einfachheit und geringem Arbeitsaufwand erschien als die günstigste die von Czakow [6] vervollkommnete Methode der Cu-Schüttelektroden [5].

Allgemeiner Teil

Die vorliegende Arbeit ist der Überprüfung der Eignung der Spektrallinienpaare gewidmet, die bereits bei der Anwendung der Methode der Verdampfung der Proben aus der Bohrung der Graphit-Trägerelektrode [1] ausgewählt wurden, bzw. dem Vergleich der wichtigsten Parameter der Streudiagramme, die für identische Spektrallinienpaare bei beiden Arten der Probenzuleitung in das Plasma berechnet wurden.

Die Methode der Streudiagramme, die oft für die Wahl der geeignetsten Spektrallinienpaare herangezogen wird, muß nicht immer eindeutig das im analytischen Sinne geeignetste Paar bestimmen, denn sie untersucht die verfolgten Linienpaare nur bei einer bestimmten Konzentration der analytischen Elemente und nicht im gesamten, in Frage kommenden Konzentrationsintervall. Wenn es jedoch um den Vergleich von mehreren Zuführungsarten der Proben in das Plasma, oder um den Vergleich verschiedener Anregungsarten geht, kann diese Methode unter der Voraussetzung, daß identische Spektrallinienpaare und unter Verwendung identischer Proben bei unveränderten weiteren experimentellen Bedingungen untersucht werden, sehr wertvolle Angaben über die Eignung dieser oder jener Vergleichsmethode, oder der Anregungsart im analytischen Sinne liefern.

Das Verfahren der gesamten Korrelations-Regressionsanalyse, die sich auf die Bewertung der Parameter der Streudiagramme und auf die Ergebnisse einiger statistischen Teste stützt, weicht nicht von dem in den Arbeiten [7—10] beschriebenen Verfahren ab, wobei die Anwendung des empirischen Faktors, der in der Arbeit [1] vorgeschlagen wird, eine Beschleunigung des gesamten Wertungsverfahrens ermöglicht.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen, optischen und Anregungsbedingungen sind mit den in der Arbeit [1] angeführten Bedingungen identisch. Anstatt der Graphitelektroden wurden jedoch Cu-Schüttelektroden (Träger-Schüttelektrode und Cu-Stäbchen als Gegenelektrode) verwendet. Wiederum wurden sechs verschiedene Anregungsarten in der Mittelspannungsfunktenentladung verwendet, die sich in der Zündungszahl pro Sekunde (100 oder 50) und in der Elektrodenpolarität (\pm , + oder - Polarität der Trägerelektrode) unterschieden. Bei den Experimenten wurde eine Probe von Sintermagnesia verwendet, im Verhältnis 1:9 mit Graphit vermischt, der 0,4% Co_3O_4 enthielt, wobei das geeignete Verdünnungsverhältnis anhand einer statistischen Untersuchung der Eliminierung des Matrixeffekts [11] bestimmt wurde. Das angeführte Verdünnungsverhältnis erwies sich als ausreichend, wobei noch ein positiver Einfluß des aus dem Elektrodenmaterial kommenden Cu beobachtet wurde.

Das gesamte Verfahren der Korrelations-Regressionsanalyse war mit dem in der Arbeit [1] angewendeten Verfahren identisch. Es wurden dieselben Spektrallinienpaare der

Nebenelemente der MgO-Matrix (Al, Ca, Fe und Si) und des Co-Bezugselements verfolgt, die in der Arbeit [1] als die günstigsten befunden wurden. Zwei wichtigste Parameter der Streudiagramme sind für beide Zuführungsarten der Probe in die Funkenentladung für die einzelnen ausgewählten Spektrallinienpaare auf den Abb. 1 bis 4 veranschaulicht. Aus den angeführten Abbildungen ist einerseits der Wert des in analytischer Hinsicht wichtigsten Parameters $s_{\Delta Y}$ ersichtlich, andererseits sind die Werte $|1 - w_{\text{orth}}|$ veranschaulicht. Diese Art der Veranschaulichung der Werte w_{orth} wurde wegen der einfacheren Beurteilung gewählt; es handelt sich nämlich um den Unterschied der berechneten Werte von Eins als Optimum.

Diskussion

Bei den Spektrallinienpaaren Al/Co konnte der oben beschriebene Vergleich nicht durchgeführt werden, da bei der Anregung aus der Bohrung der Graphit-Trägerelektrode [1] die Spektrallinienpaare Al/Co nicht verfolgt wurden. Bei der Anregung unter Verwendung von Cu-Schüttelektroden wurden die günstigsten Ergebnisse bei der Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und kathodischer Polarität der Trägerelektrode erzielt. Bei den anderen Anregungsarten waren für die Spektrallinienpaare Al/Co die in der Arbeit [10] definierten Grundkriterien der Auswahl nicht erfüllt; eine Ausnahme stellt die Anregungsart mit \pm Polarität und 50 Zündungen pro Sekunde dar, aber auch in diesem Falle wurde ein sehr ungünstiger Wert des Parameters $s_{\Delta Y}$ erzielt.

Im Falle der Spektrallinienpaare Ca/Co wurden recht günstige Ergebnisse erzielt, die Werte des Parameters $s_{\Delta Y}$ überschritten nur vereinzelt den Wert 0,040, was bei der Voraussetzung des Wertes der Richtungstangente der Eichgeraden gleich Eins, einem Wert der relativen Genauigkeit von $\pm 9,2\%$ entspricht. Als die günstigste Anregungsart erscheint bei der Anwendung von Cu-Schüttelektroden die Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und mit anodischer Polarität der Trägerelektrode. Annehmbare Ergebnisse wurden jedoch auch bei einigen weiteren verfolgten Anregungsarten erreicht. Ein Vergleich mit den bei der Anwendung der Graphit-Trägerelektrode erzielten Ergebnissen (Abb. 1) läßt zwar die Feststellung zu, daß bei der Anwendung von Cu-Schüttelektroden die Unterschiede zwischen den verfolgten Anregungsarten geringer sind, auf der anderen Seite jedoch, dürften die günstigsten Ergebnisse, die bei der Anregung aus der Bohrung der Graphitelektrode gewonnen wurden, die Erreichung von noch günstigeren Werten der relativen Genauigkeit garantieren.

Der Vergleich der Werte des Parameters $s_{\Delta Y}$, die für die Spektrallinienpaare Fe/Co bei beiden verglichenen Zuführungsarten der Probe in die Funkenentladung gewonnen wurden, sowie auch die Werte des Parameters w_{orth} deuten darauf hin (Abb. 2 und 3), daß im Falle der Spektrallinienpaare Fe/Co die günstigeren Ergebnisse bei der Anregung aus dem Krater der Graphit-Trägerelektrode erzielt wurden, u. zw. einmal aufgrund der geringeren Unterschiede zwischen den einzel-

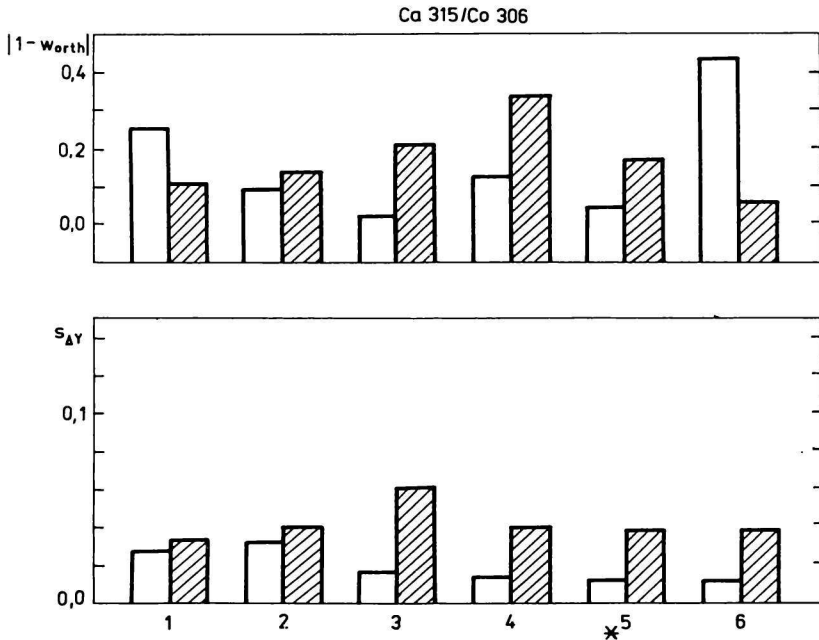
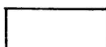



Abb. 1. Vergleich der Werte $|1 - w_{\text{orth}}|$ und $s_{\Delta Y}$ für das Spektrallinienpaar Ca 315/Co 306.

Anregungsart	1	2	3	4	5	6
Zündungszahl $\cdot s^{-1}$	100	100	100	50	50	50
Polarität	+	-	\pm	+	-	\pm

 Anregung unter Anwendung der Graphit-Trägerelektrode
 Anregung unter Anwendung der Cu-Schüttelelektrode

* Optimalfall

nen verfolgten Anregungsarten, und zum anderen, aufgrund der günstigeren Werte des in analytischer Hinsicht wichtigsten Parameters $s_{\Delta Y}$. Davon zeugen auch die berechneten Werte des empirischen Wertungsfaktors [1], die bei der Anregung aus der Bohrung der Graphitelektrode nur vereinzelt den Wert 10,0 überschreiten und bei den Atom-Spektrallinienpaaren in der Mehrzahl der Fälle kleiner als 1,0 waren. Dagegen kamen bei der Anwendung von Cu-Schüttelelektroden Werte des empirischen Faktors unterhalb 1,0 nur vereinzelt vor und die Mehrzahl der berechneten Werte schwankte in den Grenzen von 2,0 bis 20,0. Eine Ausnahme bildet lediglich die Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde und +, bzw. zum Teil auch - Polarität der Trägerelektrode.

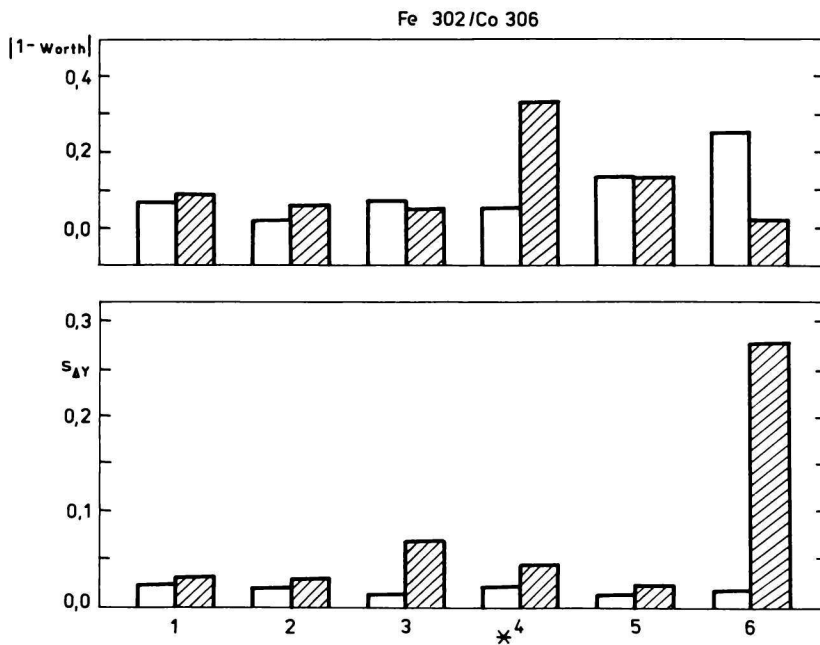


Abb. 2. Vergleich der Werte $|1 - w_{\text{orth}}|$ und $s_{\Delta\gamma}$ für das Spektrallinienpaar Fe I 302/Co 306.

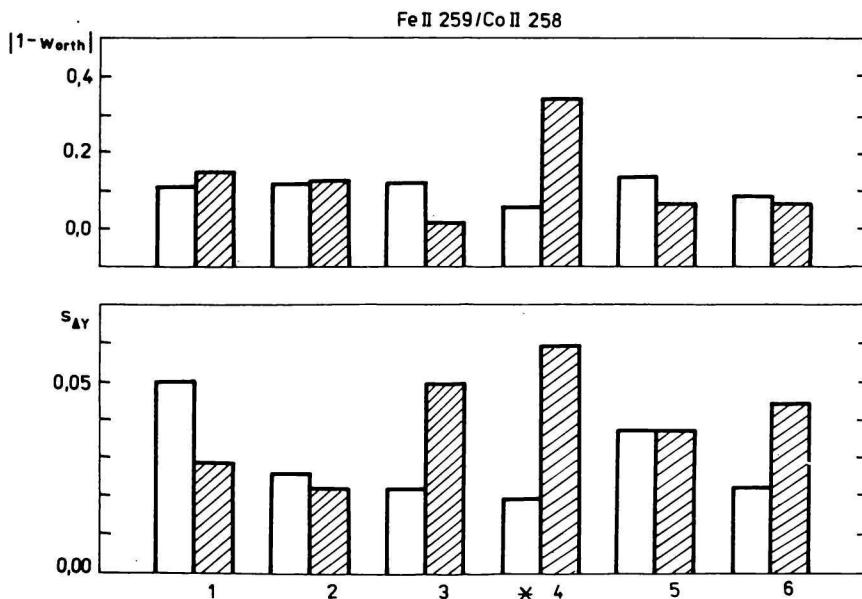


Abb. 3. Vergleich der Werte $|1 - w_{\text{orth}}|$ und $s_{\Delta\gamma}$ für das Spektrallinienpaar Fe II 259,9/Co II 258.

Bei der Wertung der für die Spektrallinienpaare Si/Co gewonnenen Ergebnisse kann festgestellt werden, daß die günstigsten Ergebnisse wieder bei der Verwendung der Cu-Schüttelelektrode und Anregung mit 100 Zündungen und +, bzw. – Polarität der Trägerelektrode erzielt wurden. Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen, die bei der Anregung aus der Bohrung der Graphit-Trägerelektrode gewonnen wurden (Abb. 4) geht zugunsten der Anregung aus der Bohrung der Trägerelektrode aus, insbesondere hinsichtlich der erreichten Werte des Parameters $s_{\Delta Y}$. Es ist jedoch zu bemerken, daß dagegen bei der Verwendung der Cu-Schüttelelektroden kein einziger Fall auftrat, wo die in der Arbeit [10] definierten Grundkriterien der Auswahl nicht erfüllt gewesen wären.

Schlußfolgerung

Aufgrund der Ergebnisse der Korrelations-Regressionsanalyse, die sich auf die statistische Auswertung der Parameter der Streudiagramme unter Verwendung einer identischen Probe bei verschiedenen Zuführungsarten der Proben in die Funkenentladung stützt kann festgestellt werden, daß keine wesentlicheren Unterschiede zwischen der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Zuführung der Proben in die Entladung zu beobachten sind. Bei beiden Anregungsarten wurden

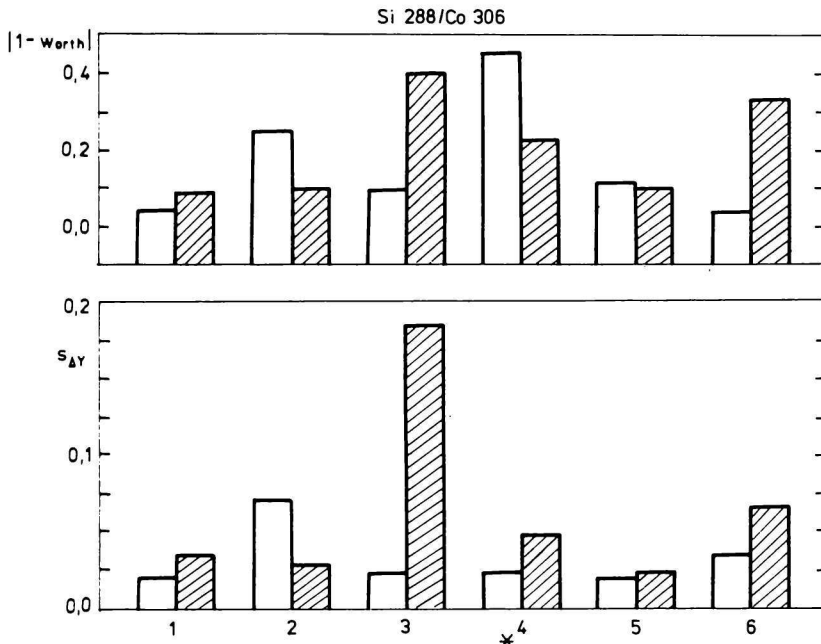


Abb. 4. Vergleich der Werte $|1 - w_{\text{orth}}|$ und $s_{\Delta Y}$ für das Spektrallinienpaar Si 288/Co 306.

die günstigsten Ergebnisse bei identischen Spektrallinienpaaren der verfolgten Elemente erzielt; insgesamt wurden etwas günstigere Werte des wichtigsten Parameters $s_{\Delta Y}$ bei der Anregung aus der Bohrung der Graphit-Trägerelektrode erzielt. Bei der Anwendung der kontinuierlichen Zuführung der Probe mittels Cu-Schüttelektroden werden deutlich ungünstige Ergebnisse vorwiegend bei den Anregungsarten erreicht, bei denen eine wechselnde anodisch-kathodische (\pm) Polarität der Elektroden zur Verwendung kommt. Dieser Umstand hängt offensichtlich mit dem eigentlichen Mechanismus der Probenzuführung in die Entladung bei der Verwendung der Schüttelelektrode zusammen. Diese Tatsachen, sowie auch der Vergleich weiterer wichtiger Parameter bei beiden Anregungsarten werden den Gegenstand weiterer Experimente der komplexen Studien bilden.

Die Verfasser danken Herrn Doz. M. Matherny, CSc., für die Anregung zu dieser Arbeit.

Literatur

1. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **28**, 204 (1974).
2. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **28**, 306 (1974).
3. Flórián, K. und Juričková, V., *Chem. Zvesti* **31**, 45 (1977).
4. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **31**, 53 (1977).
5. Feldman, C. und Ellenburg, I., *Anal. Chem.* **27**, 1714 (1955).
6. Czakow, J., *Chem. Anal. (Warsaw)* **5**, 35 (1960).
7. Holdt, G., *Emissionsspektroskopie*, S. 63. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
8. Strasheim, A. und Keddy, R. J., *Appl. Spectrosc.* **12**, 29 (1958).
9. Matherny, M., *Chem. Zvesti* **24**, 112 (1970).
10. Matherny, M., *Spectrosc. Lett.* **6**, 711 (1973).
11. Flórián, K. und Pliešovská, N., *Zborník vedeckých prác VŠT v Košiciach*. (Sammelschrift wissenschaftlicher Arbeiten der TH in Košice.) (im Druck).

Übersetzt von H. Seidel