

## Anwendung der statistischen Versuchsplanung zur Standardisierung der Manganbestimmung in verschiedenen Legierungen mittels Atomabsorptionsspektroskopie

Olga Großmann und Ekkehardt Müller

Akad. der Wiss. der DDR, Zentralinst. f. Festkörperphysik und Werkstofforschung, Helmholtzstraße 20, DDR-8027 Dresden, Deutsche Demokratische Republik

### Application of the Design of Experiments for Standardizing the Determination of Manganese in Several Alloys by Means of Atomic Absorption Spectroscopy

**Summary.** The dependence of the absorbance of manganese on the composition of sample was studied by means of the design of experiments. It was found that the elements iron, molybdenum and cobalt do not influence the absorbance of manganese, while nickel and aluminium reduce it and copper slightly increases it. In addition, the absorbance of manganese is influenced by several interaction effects of nickel, chromium, aluminium and copper. This means that the magnitude of the influence of one of these elements depends on the concentration of the other elements. This information can only be obtained by means of the design of experiments. The evaluation of the designs allows the determination of manganese in high-alloy steels and alloys based on cobalt or nickel by means of atomic absorption spectroscopy using only one uniformly composed series of calibrating solutions and makes it possible to substitute the method of addition in this way.

**Zusammenfassung.** Zur Bestimmung von Mangan in verschiedenen Legierungen wurde die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) angewendet. Die Abhängigkeit des Mangansignals von der Zusammensetzung der zu analysierenden Probe wurde unter Einsatz der statistischen Versuchsplanung untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Elemente Eisen, Molybdän und Kobalt das Mangansignal nicht beeinflussen, Nickel und Aluminium vermindern und Kupfer leicht erhöhend wirken. Zusätzlich dazu beeinflussen die Elemente Nickel, Chrom, Aluminium und Kupfer das Mangansignal in Form von Wechselwirkungen, d. h. der Einfluß eines dieser Elemente hängt ab von der Konzentration der anderen. Diese Information kann nur unter Einsatz

der statistischen Versuchsplanung erhalten werden. Die Auswertung der Versuchspläne gestattet es, die Manganbestimmung in hochlegierten Stählen und Legierungen auf Kobalt- oder Nickelbasis mittels AAS unter Einsatz einer einheitlich zusammengesetzten Eichlösung durchzuführen und somit das Additionsverfahren zu ersetzen.

**Key words:** Best. von Mangan in Legierungen; Spektrometrie, Atomabsorption; statist. Versuchsplanung

### Einleitung

Mangan gehört zu den wichtigen Legierungskomponenten in Stählen und Legierungen mit besonderen elektromagnetischen Eigenschaften. Die in unserem Fall vorhandenen Legierungen enthielten Ni, Cr, Al, Cu, Mo, Fe und Co in verschiedenen Konzentrationen, wobei der Mn-Gehalt 0,3–5% betrug. Die AAS-Bestimmung von Mn konnte bisher nur nach der Additionsmethode ausgeführt werden, da durch die Matrix eine Verminderung des Mn-Signals bis zu 10% auftrat. In der Literatur finden sich auch Hinweise darüber, daß die AAS-Bestimmung von Mn durch Matrixelemente gestört wird [1–3, 5, 7, 8]. Begak [1] und Slavin [8] weisen auf die Verminderung des Mn-Signals durch Si in einer reduzierenden Flamme hin. Bosch u. a. [3] beschreiben eine Methode zur Bestimmung von Mn in Gefügebestandteilen des Stahls, dabei wird der Einfluß des Fe auf das Mn-Signal in Abhängigkeit von der Durchtrittshöhe des Lichtstrahles beobachtet. Sie konnten Bedingungen finden, bei welchen dieser Einfluß ausgeschaltet werden konnte. Okuneva u. a. [5] untersuchten den Einfluß verschiedener Elemente, u. a. auch auf das Mn-Signal. In einer reduzierenden Flamme haben Fe, Zn und Pb keinen Einfluß. Cu wirkt leicht erhöhend, Ni und höhere Al-Konzentrationen wirken vermindern. Für Zwei- oder Drei-

komponentensysteme konnten sie eine Flammenzone finden, wo diese Einflüsse minimal waren. Für Mehrkomponentensysteme war das praktisch nicht mehr möglich.

Zur Untersuchung des komplexen Einflusses mehrerer Größen auf eine Zielgröße kann die statistische Versuchsplanung [6] zu einem wichtigen Hilfsmittel werden. Gussinskij u. a. [4] wandten diese Methode bei der Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung der Bronzen auf Signale der Elemente Al, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn an. Die erhaltenen mathematischen Modelle, die den Einfluß der Probenzusammensetzung auf das AAS-Signal der Elemente beschreiben sowie die optimal gewählten Flammenbedingungen gestatten den Autoren, die Methode so zu vereinheitlichen, daß die Konzentrationen der einzelnen Elemente in unterschiedlichen Bronzen unter Einsatz nur einer einheitlichen Reihe von Eichlösungen bestimmt werden konnten. Die Richtigkeit der Ergebnisse ist durch die Analysen von Standardproben belegt.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, welche es gestattet, den komplexen Einfluß der Matrix mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung näher zu charakterisieren, um den Eichaufwand bei der Manganbestimmung zu reduzieren.

## Experimentelles

*Apparative Bedingungen.* Zweistrahl-Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer 422 mit Untergrundkompensation; Luft-Acetylen-Flamme reduzierend, eingestellt auf Maximum des Mn-Signals einer Eichlösung; Lachgasbrennerkopf, um die Länge des Weges des Lichtstrahles in der Flamme zu verkürzen; Wellenlänge 279,5 nm; Spalt 0,2 nm; Hohlkathodenlampe-Mn, Narva; Lampenstrom 10 mA. Unter diesen Bedingungen zeigt eine Mn-Eichlösung mit 7,5 µg/ml Mn in einer Lösung, welche 0,1 M an HCl und 0,05 M an HNO<sub>3</sub> ist, eine Absorbanz von 0,220 bis 0,320; die Eichkurve ist linear bis 10 µg/ml Mn.

*Herstellung der Lösungen.* Alle Säuren, Salze und Metalle hatten die Qualität reinst z.A., sie wurden auf Anwesenheit von Mn geprüft. Alle Lösungen wurden so hergestellt, daß sie 0,1 M an HCl und 0,05 M an HNO<sub>3</sub> waren.

## Einsatz der Versuchspläne

Die Versuchsplanung wurde angewandt, um die Einflußparameter und deren Vorzeichen zu bestimmen. Zur Untersuchung des komplexen Einflusses der Konzentration an Ni, Cr, Al, Cu, Mo, Fe und Co auf die Mn-Absorbanz (Zielgröße  $z$ ) wurde zunächst ein D-optimaler Teilfaktorenplan  $\{2^{7-3}\}$  mit 16 Testpunkten auf zwei Niveaus und einem zusätzlichen zentralen Punkt verwendet (Tabelle 1). Die Einflußfaktoren  $x_5$ ,  $x_6$  und  $x_7$  sind durch die Wechselwirkungen 2. Ordnung dargestellt ( $x_5 = x_1x_2x_3$ ,  $x_6 = x_2x_3x_4$ ,  $x_7 = x_1x_3x_4$ ). Dabei sind die Hauptwirkungen nicht vermengt mit Wechselwirkungen 1. Ordnung  $x_i x_j$ . Die

**Tabelle 1.** Versuchsplan 1 mit experimentell ermittelten Mittelwerten der Zielgröße  $\bar{z}$   
( $n$  und  $m$  = Anzahl der Wiederholungen der Testpunkte)

N	n	Ni	Cr	Al	Cu	Mo	Fe	Co	$\bar{z}$
		$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	$x_7$	
1	3	+	+	+	+	+	+	+	0,300
2	3	+	+	+	-	+	-	-	0,292
3	3	+	+	-	+	-	-	-	0,289
4	3	+	+	-	-	-	+	+	0,307
5	3	+	-	+	+	-	-	+	0,296
6	3	+	-	+	-	-	+	-	0,274
7	3	+	-	-	+	+	+	-	0,288
8	3	+	-	-	-	+	-	+	0,300
9	3	-	+	+	+	-	+	-	0,312
10	3	-	+	+	-	-	-	+	0,287
11	3	-	+	-	+	+	-	+	0,280
12	3	-	+	-	-	+	+	-	0,311
13	3	-	-	+	+	+	-	-	0,320
14	3	-	-	+	-	+	+	+	0,301
15	3	-	-	-	+	-	+	+	0,307
16	3	-	-	-	-	-	-	-	0,306
		$m$							
17	4	0	0	0	0	0	0	0	0,303

Wechselwirkungen 1. Ordnung sind teilweise untereinander vermengt (s. Gl. 1), die Wechselwirkungen einer höheren als der 1. Ordnung wurden als nicht signifikant vorausgesetzt. Die Zuordnung der Einflußgrößen zu den Elementen ist auch in Tabelle 1 angegeben. Die Wirkungsfläche wird durch folgendes Polynom wiedergegeben (für die Wechselwirkungen 1. Ordnung  $x_i x_j$  wurde vereinfachend  $ij$  geschrieben):

$$z = p_0 + p_{NN}x_Nx_N + \sum_{i=1}^7 p_i x_i + p_{12} (12, 35, 67) + p_{13} (13, 25, 47) + p_{14} (14, 37, 56) + p_{15} (15, 23, 46) + p_{16} (16, 27, 45) + p_{17} (17, 26, 34) + p_{24} (24, 36, 57) + p_{ijk}x_i x_j x_k \quad (1)$$

Die experimentelle Realisierung des zentralen Punktes im Versuchsplan gestattet die Summe der quadratischen Wechselwirkungen aller Einflußgrößen zu ermitteln:

$$p_{NN}x_Nx_N = \sum_{i=1}^7 p_{ii}x_i x_i \quad (2)$$

In Tabelle 2 sind die Variationsintervalle mit den dazugehörigen realen und normierten Niveaus angege-

Tabelle 2. Niveaus der Einflußgrößen

	Normierte Konzentrationen $x_i$	Konzentrationen der Einflußgrößen, in $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$						
		$c_{\text{Ni}}$ $x_1$	$c_{\text{Cr}}$ $x_2$	$c_{\text{Al}}$ $x_3$	$c_{\text{Cu}}$ $x_4$	$c_{\text{Mo}}$ $x_5$	$c_{\text{Fe}}$ $x_6$	$c_{\text{Co}}$ $x_7$
Variationsintervall	1	1,85	0,37	0,19	0,84	0,19	0,94	0,94
Oberes Niveau	+1	3,75	0,75	0,38	1,68	0,38	1,88	1,88
Mittleres Niveau	0	1,91	0,38	0,19	0,84	0,19	0,94	0,94
Unteres Niveau	-1	0,06	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005

ben. Die Konzentration von Mn ist in allen Testpunkten konstant und beträgt  $7,5 \mu\text{g}/\text{ml}$ . Die Zielgröße  $z$  ist die Absorbanz des Mangans, die experimentell durch Realisieren der Testpunkte 1 bis 17 (Tabelle 1) erhalten wird. In Tabelle 1 sind auch die Mittelwerte der Zielgröße  $z$  angegeben. Die möglicherweise auftretende Drift des Mangansignals innerhalb einer Meßperiode wurde korrigiert, indem nach jedem Testpunkt ein Eichpunkt gemessen wurde.

Mit Hilfe eines Programms, das zugleich den stochastischen Varianzanteil liefert, wurden die Modellparameter der Wirkungsfläche berechnet. Die erhaltenen Schätzwerte der Modellparameter  $p$  wurden auf ihre Signifikanz bei der Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha = 0,05$  geprüft [6]. Da genauso viele Modellparameter wie Testpunkte vorliegen, ist das Modell der Wirkungsfläche trivial adäquat.

In Tabelle 3 sind die signifikanten Schätzwerte der Parameter mit ihren Standardabweichungen angegeben. Diese Werte lassen folgende Schlußfolgerungen zu:

1. Ni wirkt vermindert auf das Mn-Signal;
2. Einige Wechselwirkungen 1. Ordnung und die stark vermengte Wechselwirkung 2. Ordnung  $x_i x_j x_k$  sowie die quadratische Wechselwirkung  $x_N x_N$  beeinflussen das Mn-Signal entweder positiv oder negativ;
3. Die Annahme, daß die Wechselwirkungen höherer als 1. Ordnung vernachlässigbar klein sind, erwies sich als falsch. Es ist deshalb nicht auszuschließen, daß hier die Hauptwirkungen mit Wechselwirkungen höherer Ordnung vermischt sind.

Es sollten nun die signifikanten Einflüsse näher untersucht werden. Der Zusatz von Fe-Mengen bis zu  $5 \text{ mg}/\text{ml}$  führt nicht zur Veränderung des Mn-Signals. Dieses Resultat steht im Einklang mit Literaturdaten [5, 9]. Der Einfluß von Mo in Form von Wechselwirkungen wurde nicht erwartet [10]. Deshalb wurde auf die Untersuchung der Einflüsse von Fe und Mo verzichtet. Zur Ermittlung der Einflüsse von Ni, Cr, Al, Cu und Co wurde zunächst ein Teilfaktorenplan  $\{2^{5-1}\}$  mit den Einflußgrößen  $x_1 = c_{\text{Ni}}$ ,  $x_2 = c_{\text{Cr}}$ ,  $x_3 = c_{\text{Al}}$ ,  $x_4 = c_{\text{Cu}}$ ,  $x_5 = x_1 x_2 x_3 = c_{\text{Co}}$  experimentell verwirklicht. Der Aufbau des Planes entspricht den ersten fünf

Tabelle 3. Schätzwerte der Modellparameter des Versuchsplanes 1

Parameter $\tilde{p}$	Schätzwert des Parameters $\tilde{p} \cdot 10^3$	abs. Standardabweichung $\cdot 10^3$
$\tilde{p}_0$	303,1	0,9
$\tilde{p}_{\text{NN}}$	-5,1	0,3
$\tilde{p}_{17}$	+8,4	0,8
$\tilde{p}_1$ (Ni)	-4,8	0,8
$\tilde{p}_{12}$	+4,6	0,8
$\tilde{p}_{ikj}$	-2,9	0,8
$\tilde{p}_{15}$	-2,9	0,8
$\tilde{p}_{13}$	-2,4	0,8
Gesamtvarianz $\sigma^2 = 2,97 \cdot 10^{-5}$		

Spalten in Tabelle 1, die Niveaus sind in Tabelle 2 angegeben. Die Anzahl der Wiederholungen sowie die Mittelwerte der Zielgröße sind in Tabelle 4, die signifikanten Schätzwerte der Parameter mit ihren Standardabweichungen in Tabelle 5 angegeben. Diese Schätzwerte können wie folgt diskutiert werden:

1. Ni und Al vermindern das Mn-Signal;
2. Cr zeigt auch eine verminderte Wirkung, die eventuell nicht die Wirkung von Cr, sondern die vermengten Wechselwirkungen höherer Ordnung darstellt.
3. Der Einfluß von Co ist per Definition nicht unterscheidbar von der Wechselwirkung 2. Ordnung  $x_1 x_2 x_3$  (Ni-Cr-Al).

Um zu prüfen, ob die Hauptwirkung von Cr und die Wechselwirkung von Ni-Cr-Al signifikante Größen sind, wurde ein dritter Versuchsplan, ein vollständiger faktorieller Plan  $\{2^4\}$  mit zentralem Punkt und den Einflußgrößen  $x_1 = c_{\text{Ni}}$ ,  $x_2 = c_{\text{Cr}}$ ,  $x_3 = c_{\text{Al}}$ ,  $x_4 = c_{\text{Cu}}$  experimentell geprüft. Der Aufbau dieses Planes entspricht den ersten vier Spalten in Tabelle 1, weitere Daten sind analog dem Versuchsplan 2 aus den Tabellen 2, 4 und 5 zu entnehmen. Die signifikanten Schätzwerte der Modellparameter (Tabelle 5) erlauben folgende Aussagen:

1. Die Hauptwirkung von Cr wird nicht mehr beobachtet;

**Tabelle 4.** Anzahl der Wiederholungen  $n$  bzw.  $m$  der Testpunkte und Mittelwerte  $\bar{z}$  der Zielgrößen für die Versuchspläne 2 und 3

Versuchsplan 2						Versuchsplan 3					
$N$	$n$	$\bar{z}_2$	$N$	$n$	$\bar{z}_2$	$N$	$n$	$\bar{z}_3$	$N$	$n$	$\bar{z}_3$
1	3	0,306	9	3	0,292	1	4	0,250	9	4	0,235
2	3	0,302	10	3	0,296	2	4	0,237	10	4	0,233
3	3	0,317	11	3	0,308	3	4	0,246	11	4	0,262
4	3	0,316	12	3	0,316	4	4	0,249	12	4	0,263
5	3	0,298	13	3	0,318	5	4	0,241	13	4	0,250
6	3	0,297	14	3	0,317	6	4	0,237	14	4	0,244
7	3	0,319	15	3	0,327	7	4	0,251	15	4	0,260
8	3	0,323	16		0,332	8	4	0,248	16	4	0,257
				$m$						$m$	
			17	15	0,314				17	24	0,245

**Tabelle 5.** Schätzwerte  $\tilde{p}$  der Modellparameter, Versuchspläne 2 und 3

Versuchsplan 2			Versuchsplan 3		
$\tilde{p}_i$	Schätzwert $\tilde{p} \cdot 10^3$	$\sigma_{\text{abs}} \cdot 10^3$	$\tilde{p}_i$	Schätzwert $\tilde{p} \cdot 10^3$	$\sigma_{\text{abs}} \cdot 10^3$
$\tilde{p}_0$	313,9	0,6	$\tilde{p}_0$	244,8	0,8
$\tilde{p}_{\text{NN}}$	-2,2	0,3	$\tilde{p}_{\text{NN}}$	+2,7	0,2
$\tilde{p}_1$ (Ni)	-1,2	0,3	$\tilde{p}_1$ (Ni)	-2,8	0,5
$\tilde{p}_2$ (Cr)	-5,5	0,3	$\tilde{p}_4$ (Cu)	+1,7	0,5
$\tilde{p}_3$ (Al)	-8,8	0,3	$\tilde{p}_3$ (Al)	-6,8	0,5
$\tilde{p}_{12}$	+5,9	0,3	$\tilde{p}_{12}$	+1,5	0,5
$\tilde{p}_{14}$	-0,8	0,3	$\tilde{p}_{13}$	+3,2	0,5
$\tilde{p}_{34}$	+1,8	0,3	$\tilde{p}_{34}$	+1,4	0,5
$\tilde{p}_5 = p_{123}$ (Co)	+2,6	0,3	$\tilde{p}_{123}$	+3,0	0,5
			$\tilde{p}_{23}$	-1,5	0,5

Gesamtvarianz  $\sigma = 5,29 \cdot 10^{-6}$       Gesamtvarianz  $\sigma = 1,72 \cdot 10^{-5}$

2. Ni und Al vermindern das Mn-Signal, Cu wirkt dagegen leicht erhöhend;

3. Die Wechselwirkung 2. Ordnung  $x_1 x_2 x_3$  ist signifikant von Null verschieden, es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß im Versuchsplan 2 nicht der Einfluß von Co, sondern der Einfluß der Wechselwirkung Ni-Cr-Al auftritt, besonders deshalb, weil der Betrag des Schätzwertes des Parameters  $p_{123}$  im Versuchsplan 3 dem des Parameters  $p_5$  im Versuchsplan 2 etwa gleich ist;

4. Die Wechselwirkungen 1. Ordnung beeinflussen das Mn-Signal.

### Diskussion der Ergebnisse

Die unter Einsatz der Versuchspläne erhaltenen Vorzeichen der Parameter der Hauptwirkungen von Ni, Al und Cu bestätigen die Ergebnisse von Okuneva u. a. [5], die in einem Einfaktorenexperiment erhalten wurden. Fe, Mo und Co beeinflussen das Mn-Signal nicht.

Die Elemente Ni, Cr, Al und Cu beeinflussen das Mn-Signal in Form von Wechselwirkungen 1. und 2. Ordnung beträchtlich. Die komplexe Wechselwirkung der Elemente auf das Mn-Signal ist auch durch die signifikanten Schätzwerte der Parameter des quadratischen Gliedes  $p_{\text{NN}}$  in allen drei Plänen charakterisiert. Eine nähere Analyse des Betrages  $p_{\text{NN}}$  wurde nicht durchgeführt.

Für das obere Niveau des Versuchsplanes 3 gilt (Tabelle 4):

$$z \approx p_0 \quad (3)$$

Auch bei Variation der Konzentrationen von Ni, Cr, Al und Cu zwischen dem mittleren und dem oberen Niveau behält Gl. (3) ihre Gültigkeit. Da nur diese Elemente als Hauptwirkungen und in Wechselwirkungen miteinander das Mn-Signal entscheidend beeinflussen, ist es möglich, eine Lösung der Zusammensetzung wie in Testpunkt 17 des Versuchsplanes 3 (1,91 mg/ml Ni, 0,38 mg/ml Cr, 0,19 mg/ml Al, 0,84 mg/ml Cu in 0,1 M HCl + 0,05 M HNO<sub>3</sub>) als Grundlage für die Mn-

**Tabelle 6.** Ergebnisse der Mn-Bestimmung in NBS-Standardproben (a und b – bedeuten verschiedene Einwaagen)

Standard- probe	Gehalte in % lt. Zertifikat								Gefunden Mn %	
	Al	Cu	Ni	Cr	Mo	Co	Fe	Mn	einheitliche Eichlösung	wäßrige Eichlösung
160 b	–	0,17	12,26	18,45	2,38	–	~ 65	1,64	a 1,66 b 1,64	a 1,59 b 1,59
168	–	0,04	20,25	20,33	3,95	41,20	3,43	1,50	a 1,50 b 1,47	a 1,45 b 1,41
126 c	–	0,04	36,05	0,06	0,01	0,01	~ 64	0,47	a 0,47 b 0,46	a 0,45 b 0,44
73	–	0,08	0,25	12,82	0,09	–	~ 87	0,33	a 0,31 b 0,32	a 0,30 b 0,31
$s = \pm 0,018 \%$										

Eichlösung zu verwenden. Diese Eichlösungen können für die Bestimmungen von Mn in solchen Legierungen eingesetzt werden, die unter anderem Ni, Cr, Al und Cu in verschiedenen Konzentrationen enthalten. Zu solchen Legierungen gehören z. B. hochlegierte Stähle und verschiedene Sonderlegierungen auf Ni- bzw. Co-Basis. Diese Eichmethode ist nicht geeignet für niedriglegierte Stähle und für Metalle wie Nickel, Aluminium oder Kupfer.

Die Richtigkeit der Analysenergebnisse, die unter Einsatz einer einheitlichen Eichlösung erreicht wurde, ist an einigen Standard-Proben des National Bureau of Standards, USA, überprüft worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt. In der letzten Spalte sind zum Vergleich die mit einer wäßrigen Eichkurve erhaltenen Ergebnisse der Mn-Bestimmung angegeben. Die absolute Standardabweichung der Mn-Bestimmung beträgt 0,018%,  $f = 3$ .

Für klärende Diskussionen sind die Autoren Herrn Prof. Dr. J. Barthel zu Dank verpflichtet.

### Literatur

1. Begak, O. J.: Žh. Anal. Khim. (russ.) **30**, 2269 (1975)
2. Belcher, C. B., Kinson, K.: Anal. Chim. Acta **30**, 483 (1964)
3. Bosch, H., Büchel, E., Grygiel, H., Lohau, K.: Arch. Eisenhüttenwes. **45**, 699 (1974)
4. Gussinskij, M. N., Savadskaja, N. N., Filimonov, L. N.: Žh. Anal. Khim. (russ.) **33**, 421 (1978)
5. Okuneva, G. A., Gibalo, I. M., Kusjakov, Ju. Ja., Shelesnova, A. A., Schaschova, M. V.: Žh. Anal. Khim. (russ.) **34**, 661 (1979)
6. Pegel, B.: Empirische Modellbildung und Versuchsplanung. Berlin: Akademie-Verlag 1980
7. Scholes, P. H.: Analyst **93**, 197 (1968)
8. Sprague, S., Slavin, W.: Atomic Absorption Newsletter **1964**, No. 23, 8
9. Stahlberg, R., Steglich, F., Zieger, M.: Fresenius Z. Anal. Chem. **306**, 365 (1981)
10. Welz, B.: Atom-Absorptions-Spektroskopie, S. 176, Weinheim: Verlag Chemie 1975

Eingegangen am 14. April 1981