

# Изучение спектрохимических свойств молибденовых шлаков. I. Оптимализация условий возбуждения регрессным анализом

<sup>а</sup>А. ШВЕГЛА, <sup>а</sup>М. САЛЦЕРОВА, <sup>б</sup>О. ШИССЛ

<sup>а</sup>Оравские ферросплавительные заводы, нац. предпр.,  
027 53 Истебне

<sup>б</sup>Государственный научно-исследовательский институт дерева,  
891 29 Братислава

Поступила в редакцию 22 декабря 1974 г.

В окончательной редакции 18 апреля 1975 г.

Были предложены правила, которые хотя бы частично позволили объективно оценить диаграммы рассеяния и калибровочные прямые и тем самым исключить не подходящие аналитические методы. У шлаков из производства ферромolibдена, которые обладают различным химическим, минералогическим и физическим составом, на основе введенных оценочных факторов были обсуждены выбранные пары спектральных линий и было изучено влияние изменения процессов возбуждения и испарения на свойства этих пар с одновременным обсуждением калибровочной функции.

Rules were proposed which made it possible, at least to some extent, to evaluate of the variance diagrams and the calibration straight lines and to exclude the surely improper analytical procedures. For ferromolybdenum slags, characterized by a heterogeneous chemical, mineralogical, and physical composition, the chosen pairs of the spectral lines were appreciated on the basis of defined evaluation factors. The effect of the varying excitation and evaporation process on the properties of these pairs was studied together with the appreciation of the calibration function.

При разработке спектральных методов обычно определяется оптимальная пара спектральных линий, способ возбуждения, помещение образцов в разряд и регистрация спектра на основе данных полной статистической оценки диаграмм рассеяния [1—3], эффекта гомологии [4—7], у аналитической функции оценкой калибровочных прямых [3, 8].

В связи с этим необходимо было прежде всего объективно сформулировать оптимальные условия, беря во внимание важность отдельных статистических данных. Дело в том, что свойства изучаемых пар спектральных линий значительно изменяются с изменением экспериментальных условий, причем оптимальные условия, вытекающие из полной оценки диаграмм рассеяния и эффекта гомологии, не обязательно гарантируют оптимум аналитической функции из рассматриваемого выбора.

Проверка предложенных формулировок оптимальных условий была осуществлена определением молибдена в шлаках из производства ферромolibдена.

## Теоретическая часть

При статистической оценке экспериментальных данных получается несколько связанных между собой значений, поэтому при подборе подходящих условий необходимо было выбрать только наиболее важные и основные значения, которыми считаются коэффициенты сравнения, соответствующие рассеяния  $s_{Yx}^2$ ,  $s_{Yr}^2$ ,  $s_{LY}^2$ ,  $s_2^2$ ,  $s_{\text{воспр}}^2$ , коэффициент пропорциональности калибровочной прямой и результаты проверки гипотез. Выбор для этого необходимых правил будет очевидно субъективным, хотя и опирается на известные литературные данные и на наш собственный опыт. С одной стороны нельзя не брать во внимание трудности, связанные с выбором действительно оптимального решения. С другой стороны очевидно выгоды выбора действительно однозначных условий, в отдельных конкретных случаях не имеющих субъективный подход. Можно предполагать, что принятием приведенных правил будут исключены не подходящие аналитические методы.

В отличие от Флориана [9], для характеристики применимости условий ввели оценочный фактор

$$RD = Q_{pq} f_1 f_2 f_3 f_4 f_5, \quad (1)$$

где  $Q_{pq}$  эллиптическое рассеяние, пропорциональное площади очерчивающего эллипса. Рассчитывается оно по следующему уравнению [3]

$$Q_{pq} = \frac{s_x s_Y \sqrt{1 - r_{XY}^2}}{\bar{X}\bar{Y}} 10^4, \quad (2)$$

(для упрощения расчета числовое значение  $Q_{pq}$  умножается на константу  $2 \cdot 10^{-4}$ ).

Значения  $f_1$ — $f_5$  коррекционные факторы, рассчитанные по уравнению

$$f = \frac{F_{\text{рассч}}}{F_{\text{табл}}} \quad \text{или же} \quad \frac{t_{\text{рассч}}}{t_{\text{табл}}}, \quad (3)$$

где  $F_{\text{табл}}$  критическое значение  $F$  — распределения Снедекора,  $t_{\text{табл}}$  критическое значение  $t$ -распределения Студента, а  $F_{\text{рассч}}$  и  $t_{\text{рассч}}$  — рассчитанные значения соответствующих проверок для данного числа степеней свободы и уровня значимости  $\alpha$ . Величина  $f_1$  — коррекционный фактор для проверки  $t_{w_T = w_{opT}}$ ,  $f_2$  для проверки  $t_{w_T = w_C}$ ,  $f_3$  для проверки  $t_{w_T = 1}$ , все на уровне значимости  $\alpha = 0,05$ . Величина  $f_4$  является коррекционным фактором для проверки  $F_{s_{Yx}^2 = s_{Yr}^2}$  а  $f_5$  для проверки  $F_{s_{LY}^2 \leq s_{Yx}^2}$ , оба на уровне значимости  $\alpha = 0,01$ .

Необходимо заметить, что такой способ расчета представляет только определенное допустимое приближение решения очень сложной статистической задачи, которую необходимо в будущем далее анализировать.

Из довольно большого количества статистических данных, характеризующих калибровочную прямую, аналогичным способом был сделан выбор оптимальных условий на основе оценочного фактора  $KP$

$$KP = Q_{ab} f_a, \quad (4)$$

где  $Q_{ab}$  значение, пропорциональное площади, которая ограничена гиперболическими границами надежности на выбранном уровне значимости

и которая включает интервал концентраций  $\bar{x} \pm 0,5 \bar{x}$ . Чтобы исключить зависимость этой площади от концентрации, площадь делится логарифмом средней концентрации расчетного компонента применяемых сравнительных образцов ( $\bar{x} = \log \bar{c}$ ). Величина  $Q_{ab}$  является в определенном смысле средней величиной отклонения  $\Delta Y$  в выбранном интервале.

Значение  $f_a$  — коррекционный фактор, рассчитанный по уравнению

$$f_a = \frac{F_{\text{расч}}}{F_{\text{табл}}}, \quad (5)$$

для проверки  $F_{s_2^2} \leq s_{\text{воспр}}^2$  (что называется гипотезой линейности [3, 10, 11]), причем  $s_2$  — средняя квадратическая ошибка, включающая количество параллельных определений,  $s_{\text{воспр}}$  — средняя квадратическая ошибка, включающая ошибку воспроизводимости параллельных определений для отдельных сравнительных образцов.

Можно предполагать, что чем меньше величина фактора  $KP$ , тем правильнее будут данные, полученные из калибровочной прямой. Те же предположения относятся к оценочному фактору  $RD$ , что касается о воспроизводимости.

### Экспериментальная часть

Молибденовые шлаки из производства ферромolibдена обладают различным фазовым и химическим составом. Поэтому необходимо было критически рассмотреть методику определения, особенно в том случае, когда предполагается появление матрикс-эффекта. Для его удаления применили смесь шлаков, спектрохимический буфер  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiF}$  и графитный порошок [12, 13].

Содержание отдельных компонентов в шлаках изменяется в интервале: 0,1—1,2% Mo (в среднем 0,4%), 0,1—2% MgO, 6—12% CaO, 50—60% SiO<sub>2</sub>, 9—17% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10—22% FeO, 0,2—0,4% MnO. Зернистость аналитических образцов была до 0,2 мм или до 0,05 мм. Сравнительные пробы изготовляли из текущих производственных проб и несколько раз анализировали при помощи абсорбционного спектрофотометрического метода [14, 15].

Для исследований использовали световой электрометр типа LE V (6 + Z) с электроническим адаптором типа V/Str, производство фирмы Прæцизионсмесгерете Гехендорф — Пилзенсе (ФРГ), работающим совместно с спектрографом Q 24, где обычная система освещения заменена линзовым растровым конденсором. Для возбуждения применялся электронически управляемый источник возбуждения FES 26. Фотографическая регистрация осуществлялась спектрографом ISP 28 с источниками возбуждения ABR 3, DG 2 и HFO 1.

Общие оптические условия и условия возбуждения приведены в табл. 1.

### Результаты и их обсуждение

Попытка объединить основу смешиванием шлака с графитовым порошком и  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  не дала желаемый результат. В этом случае наблюдается очень малая интенсивность измеряемых аналитических линий и интенсивный фон. Это можно объяснить тем, что при прибавлении восстановительных веществ замедляется испарение элементов (напр. Mo), которые обладают высшей температурой кипения, чем их окиси [16].

Таблица 1

## Экспериментальные условия

*Общие оптические данные при фотографической регистрации спектра*

Спектрограф	ISP 28
Вид изображения	Трехлинзное с промежуточным изображением
Диафрагма промежуточного изображения	Полное открытие
Отверстие	0,020 мм
Электродный материал	Графитный электрод SU-305 и SU-103 При прессовании брикетов применялся прессующийся графитный порошок SU-601, при смешивании с LiF применялся непрессующийся графитный порошок SU-602
Расстояние электродов	Электрокарбон, нац. предпр. Топольчаны
Фотографическая эмульсия	Электролитическая медь, железная подкладка
Проявитель	2 мм OPBO, Спектралплаттен, Блау-Гарт, WU-2 Фома универсальный, время проявления 3 мин, 20°C

*Условия возбуждения*

Вид возбуждения	За исключением метода пересыпки и метода стационарного брикета: Дуга переменного тока с высокочастотным зажиганием, генераторы AVR 3 и DG 2 для метода пересыпки и стационарного брикета. Конденсированная искра высокого напряжения генераторов HFO 1
Напряжение в сети	220 В
Интенсивность тока	Для дуги переменного тока 6 А
Параметры конденсированной искры высокого напряжения	Емкость 12 и 3 нФ; индукция 1,5 и 0,08 мГц; напряжение 12,0 и 10,7 кВ <sub>эф</sub> . Применялся синхронный мотор
Освещение	20—40 сек

*Общие оптические данные при фотоэлектрической регистрации спектра*

Спектротетр	LE V (6 + Z) со спектрографом Q 24
Вид изображения	Линзовый растр — конденсор
Диафрагма промежуточного изображения	Полное открытие
Входное отверстие	0,020 мм
Выходное отверстие	до 70 мкм
Расстояние электродов	2—3,5 мм
Напряжение на фотоумножителе	Со 2° — 700 В (крутость 1—12) Мо 2—3° — 700—800 В (крутость 0—12)

*Условия возбуждения*

Вид возбуждения	За исключением метода стационарного брикета дуга переменного тока Для метода стационарного брикета искра среднего напряжения Электронически управляемый генератор FES 26
Напряжение в сети	220 В
Интенсивность тока	6 А
Параметры искры среднего напряжения	Сопротивление 10 Ом, емкость 20 мкФ, индукция 2000 мкГц

Таблица 2

Параметры диаграмм рассеяния и результаты статистических проверок для выбора оптимальной пары спектральных линий  
 Примененный метод: подвижная металлическая подкладка, фотографическая регистрация спектра

Пара линий		$r_{XY}$	$w_{орт}$	$S_{\Delta Y}$	$\psi/\rho$	Проверки, соответствующие коррекционным факторам						Очередность
						$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$	$f_5$	$RD$	
Mo 320,9	Co 288,6	0,89	1,03	0,047	4,09	—	—	—	+	—	4,103	11
Mo 320,9	Co 299,0	0,88	0,99	0,051	2,98	+	+	+	+	—	6,733 $10^{-3}$	3
Mo 320,9	Co 306,2	0,85	1,07	0,043	3,48	+	+	+	+	—	3,329 $10^{-3}$	1
Mo 320,9	Co 308,7	0,85	0,87	0,048	3,56	+	+	+	+	—	4,704 $10^{-3}$	2
Mo 332,7	Co 288,6	0,39	1,05	0,044	1,98	+	+	—	+	+	6,956 $10^{-2}$	7
Mo 332,7	Co 299,0	0,91	1,14	0,038	4,68	+	+	+	+	—	9,811 $10^{-3}$	4
Mo 332,7	Co 306,2	0,93	1,25	0,035	5,53	—	—	+	+	—	1,872	10
Mo 332,7	Co 308,7	0,96	1,03	0,028	6,62	—	—	+	+	—	7,463 $10^{-1}$	9
Mo 334,5	Co 288,6	0,50	1,50	0,054	1,81	+	—	—	+	+	1,433 $10^{+1}$	12
Mo 334,5	Co 299,0	0,71	1,43	0,074	2,54	+	+	—	+	+	6,708 $10^{-2}$	6
Mo 334,5	Co 306,2	0,74	1,53	0,070	2,77	—	+	—	+	+	5,173 $10^{-1}$	8
Mo 334,5	Co 308,7	0,77	1,19	0,068	2,78	+	+	+	+	+	1,185 $10^{-2}$	5

## Пояснения к таблицам 2 и 3

$r_{XY}$  коэффициент сравнения,  
 $w_{орт}$  ортогональный регрессионный коэффициент,  
 $S_{\Delta Y}$  средняя квадратическая ошибка  $\Delta Y$  значения ( $\Delta Y = Y_x - Y_r$ ),  
 $\psi/\rho$  отношение полуосей очерчивающего эллипса,  
 $RD$  оценочный фактор,

spg фотографическая регистрация спектра,  
 spm фотоэлектрическая регистрация спектра,  
 + значит подтверждение нулевой гипотезы,  
 — значит отвергнуть нулевой гипотезы в пользу альтернативной.

Таблица 3

Параметры диаграмм рассеяния и результаты статистических проверок для обсуждения дальнейших влияний на свойства выбранных пар спектральных линий

Метод	Пара спектральных линий (регистрация)	$r_{XY}$	орт	$S_{\Delta Y}$	$\psi/\rho$	Проверки, соответствующие коррекционным факторам					RD	Очередность
						$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$	$f_5$		
Вдувания	Пара I (spg)	0,98	1,03	0,033	9,42	+	+	+	+	—	6,210 $10^{-3}$	3
Вдувания	Пара II (spg)	0,90	0,94	0,060	4,41	—	—	—	+	—	3,003 $10^{+1}$	13
Вдувания	Пара II (spm)	0,99	1,12	0,018	17,46	+	—	—	+	—	1,550 $10^{-1}$	6
Пересыпки	Пара I (spg)	0,72	0,41	0,067	3,27	—	+	+	—	+	2,430 $10^{-1}$	7
Пересыпки	Пара II (spg)	0,90	1,47	0,034	4,64	—	—	—	+	—	7,055	10
Стационарного брикета	Пара I (spg)	0,82	0,46	0,037	4,01	—	+	+	—	+	5,751 $10^{-2}$	5
Стационарного брикета	Пара II (spg)	0,92	0,96	0,023	4,99	—	—	—	+	—	1,750 $10^{+1}$	12
Стационарного брикета	Пара II (spm)	0,97	1,30	0,015	8,39	+	—	—	+	—	5,381 $10^{-2}$	4
Испарения из просверливания графитного электрода	Пара I (spg)	0,62	0,85	0,046	2,07	+	+	+	+	+	1,932 $10^{-3}$	1
Испарения из просверливания графитного электрода	Пара II (spg)	0,65	0,67	0,068	2,29	—	—	—	+	+	3,892 $10^{+1}$	14
Испарения из просверливания графитного электрода	Пара II (spm)	0,80	1,57	0,036	3,23	—	—	—	+	—	4,458	9
Подвижная металлическая подкладка	Пара I (spg)	0,85	0,87	0,048	3,56	+	+	+	+	—	4,704 $10^{-3}$	2
Подвижная металлическая подкладка	Пара II (spg)	0,89	1,03	0,047	4,09	—	—	—	+	—	4,103	8
Подвижная металлическая подкладка	Пара II (spm)	0,95	0,77	0,030	6,20	—	—	—	+	—	7,771	11

Пара I — Mo 320,9 нм, Co 308,7 нм.

Пара II — Mo 320,9 нм, Co 288,6 нм.

Таблица 4

Параметры калибровочных прямых и результаты статистических проверок при использовании КФ

Метод	Пара спектральных линий (регистрация и верность в мм)	$B_x$	$\sigma_{\text{воспр}}$	$\bar{c}$	Интервал надежности	Проверка, соответствующая корреляционному фактору $f_A$			$KP$	Оче-ред-ность	
						Sc/c					
Вдувания	Пара I (spg 0,20)	0,587	0,1048	0,0476	0,40	0,23— 0,71	25,17	+ — —	8,743	$10^{-1}$	9
Вдувания	Пара II (spg 0,20)	0,586	0,1292	0,0479	0,40	0,21— 0,78	31,06	— — —	2,832		15
Вдувания	Пара II (spm 0,20)	0,211	0,0573	0,0178	0,56	0,26— 1,21	40,40	+ — —	1,432		10
Вдувания	Пара II (spg 0,05)	0,861	0,1195	0,0537	0,63	0,41— 0,99	20,19	+ + —	4,416	$10^{-}$	6
Вдувания	Пара II (spm 0,05)	0,789	0,1180	0,0301	0,56	0,38— 0,84	22,20	— — —	1,653		11
Пересыпки	Пара I (spg 0,20)	—0,057	0,0150	0,0586	0,44	0,00—46,10	37,97		2,581	$10^{+1}$	18
Пересыпки	Пара II (spg 0,20)	—0,159	0,0729	0,0593	0,44	0,06— 3,36	66,68	+ + +	1,676		12
Стационарного брикета	Пара I (spg 0,20)	0,207	0,0747	0,0227	0,50	0,18— 1,40	51,69	— — —	4,731		16
Стационарного брикета	Пара II (spg 0,20)	0,059	0,0333	0,0211	0,44	0,05— 3,75	82,24	+ + +	1,768		13
Стационарного брикета	Пара II (spm 0,20)	0,412	0,0536	0,0058	0,50	0,36— 0,69	18,65	— — —	2,493	$10^{+1}$	17
Испарения из просверливания графитного электрода	Пара I (spg 0,20)	0,513	0,0349	0,1014	0,50	0,21— 1,21	9,77		2,573		14
Испарения из просверливания графитного электрода	Пара II (spg 0,20)	0,613	0,0722	0,0319	0,50	0,35— 0,73	16,90	+ + —	2,940	$10^{-1}$	2
Испарения из просверливания графитного электрода	Пара II (spm 0,20)	0,477	0,0412	0,0384	0,46	0,30— 0,70	12,57	+ + +	3,517	$10^{-1}$	4
Подвижная металлическая подкладка	Пара I (spg 0,20)	0,452	0,0495	0,0499	0,41	0,24— 0,71	15,53		4,219	$10^{-1}$	5
Подвижная металлическая подкладка	Пара II (spg 0,20)	0,489	0,0758	0,0339	0,41	0,25— 0,68	22,0	+ — —	5,085	$10^{-1}$	7
Подвижная металлическая подкладка	Пара II (spm 0,20)	0,416	0,0695	0,0345	0,47	0,27— 0,81	23,39	+ — —	5,695	$10^{-1}$	8
Подвижная металлическая подкладка	Пара II (spg 0,05)	0,730	0,0647	0,0355	0,63	0,46— 0,86	12,89	+ + +	3,086	$10^{-}$	3
Подвижная металлическая подкладка	Пара II (spm 0,05)	0,682	0,0409	0,0211	0,59	0,48— 0,72	8,61	+ + —	1,943	$10^{-1}$	1

Максимальное подавление основы наблюдалось при смешивании шлака с  $\text{CoO}$   $\text{Co}_2\text{O}_3$  как спектрохимическим буфером, причем одновременно кобальт служил сравнительным элементом.

При применении смеси шлака с  $\text{CoO}$   $\text{Co}_2\text{O}_3$ , графитным порошком и  $\text{LiF}$  [12, 13, 17] не получили желаемых результатов. При фотоэлектрической регистрации проявился матрикс-эффект, что находится в согласии с мнением [17], где утверждается, что реакции с фтором не удаляют влияние состава на интенсивность молибденовых линий, а только изменяют.

Автоматизированный выбор подходящих пар спектральных линий осуществили рассмотрением двенадцати пар ( $\text{Mo}$ ,  $\text{Co}$ ) с атомным характером [4, 21] на основе данных статистической оценки диаграмм рассеяния и изучением эффекта гомологии. При этом использовали счетную машину Гиера, для которой была разработана алгольная программа [18, 19].

Из выбора, сделанного вышеприведенным способом по методу *Буянова* с подвижной металлической подкладкой [20], вытекает, что наилучшие результаты дает аналитическая линия  $\text{Mo I } 320,7 \text{ нм}$  с линиями сравнительного элемента  $\text{Co I } 306,2 \text{ нм}$ ,  $308,8 \text{ нм}$  и  $299 \text{ нм}$ . Соответствующие значения оценочного фактора  $RD$  имеют одинаковый порядок, приведенные пары спектральных линий выполняют требования идеальной гомологии и неравенство  $s_{\Delta Y}^2 \leq s_{Yx}^2$ .

Интересен однако тот факт, что выбранная аналитическая линия  $\text{Mo I } 320,9 \text{ нм}$  со сравнительной линией  $\text{Co I } 288,6 \text{ нм}$  из двенадцати рассмотренных пар оказалась менее выгодной (табл. 2) и при выполнении условий, соответствующих гомологии.

В другом опыте была выбрана наиболее выгодная аналитическая линия  $\text{Mo I } 320,9 \text{ нм}$  и для сравнения сравнительные линии кобальта, которые представляли идеальную пару ( $\text{Co I } 308,7 \text{ нм}$  — в дальнейшем обознача-

#### Пояснения к таблице 4

$V_x$	коэффициент пропорциональности калибровочной прямой, средняя квадратическая ошибка, включающая количество параллельных определений,
$s_{\text{воспр}}$	средняя квадратическая ошибка, включающая ошибку воспроизводимости параллельных определений для отдельных сравнительных образцов, арифметическое среднее концентрации использованных проб в %.
Интервал	надежности, рассчитанный на уровне значимости 0,05 в % для $\Delta \bar{Y}$
$KP$	оценочный фактор,
spg	фотографическая регистрация спектра,
spm	фотоэлектрическая регистрация спектра,
Пара I	$\text{Mo } 320,9 \text{ нм}$ , $\text{Co } 308,7 \text{ нм}$ ,
Пара II	$\text{Mo } 320,9 \text{ нм}$ , $\text{Co } 288,6 \text{ нм}$ ,
$f_A$	проверка линейности на уровнях значимости 0,005, 0,01 и 0,05,
+	значит подтверждение нулевой гипотезы,
—	значит отвергнуте нулевой гипотезы в пользу альтернативной.



ется I) и соответствующую ( $\text{Co I } 288,6 \text{ нм}$  — в дальнейшем II) при различных способах внесения образца в разряд (методы подвижной металлической подкладки, вдувания и пересыпки [21], пересыпки [22] и испарения из просверливания графитного электрода), вида возбуждения (дуга переменного тока, искровой разряд высокого и среднего напряжения) и способа регистрации спектра (фотографический и фотоэлектрический).

При рассмотрении оценочного фактора (табл. 3) видно однозначное преимущество идеальной пары I по сравнению с парой II, однако свойства пары I с изменением экспериментальных условий существенно изменяются.

Изучением и статистической оценкой подтвердилось предположение о том, что изменение испарительного и возбуждающего процесса значительно влияет на свойства изучаемой пары спектральных линий.

Аналогичные выводы, но в другой связи, сделали *Свобода* и *Клайнманн* [23].

При одновременном сохранении остальных условий ясно выступает преимущество применения электронически управляемого источника возбуждения, фотоэлектрической регистрации спектра и исключения влияния радиального положения разряда на освещение отверстия спектрографа линзовым растровым конденсором.

Конечной целью спектроаналитических определений является как можно более точное установление концентрации определяемого элемента.

С этой точки зрения на основе оценочного фактора  $KP$  были изучены параметры калибровочных прямых для выбранных пар спектральных линий (I и II) при различных экспериментальных условиях.

Наряду с выше описанными комбинациями далее прибавилось еще различное измельчение аналитических образцов. Для расчета калибровочных прямых и очерчивающих гипербол и их нанесения была составлена общеприменительная программа для вычислительной машины [19].

Необходимо заметить (табл. 4), что условия, при которых достигаются оптимальные результаты с точки зрения воспроизводимости и эффекта гомологии, не обязательно гарантируют оптимум надежности для собственного аналитического использования.

Измерением плотности линейных зависимостей подтвердилась важная связь ( $r_{xy} = 0,813$ ) [24] между величинами  $RD$  и  $KP$  у изучаемых непрерывных способов внесения образцов в разряд (методы подвижной подкладки, вдувания и пересыпки у пары I и II, за исключением пары I с медным пересыпочным электродом, где линия  $\text{Co I } 308,678 \text{ нм}$  совпадает с линией  $\text{Cu } 308,813 \text{ нм}$ ). При прерывном способе внесения образцов в разряд (испарение из просверливания углеродного электрода и стационарного брикета для пары I и II) была установлена противоположная зависимость — с уменьшением величины  $RD$  увеличивается значение  $KP$ .

У вдувательного метода (табл. 3 и 4) положительно проявилось использование электронически управляемого источника возбуждения и удаление нежелательного сдвига изображения, вызванного движением источника света при горении в плоскости коллиматора.

Приведенные положения незначительно проявились у метода испарения образца из просверливания графитного электрода. У метода подвижной подкладки добились дальнейшего улучшения при применении более

размельченных аналитических образцов (размером до 0,05 мм). Это объясняется тем фактом, что при изменении дисперсности порошков изменяются условия фракционного испарения элементов [25, 26].

### Выводы

Были предложены правила, которые хотя бы частично позволили объективно оценивать диаграммы рассеяния и калибровочные прямые, чем исключились явно не подходящие аналитические определения.

На основе введенных оценочных факторов обсуждаются выбранные пары спектральных линий и было изучено влияние изменения процессов возбуждения и испарения на их свойства с одновременным рассмотрением калибровочной функции.

В качестве образцов применили шлак из производства ферромolibдена. Шлак обладал различным химическим, минералогическим и физическим составом, что вызывало явный матрикс-эффект, удалению которого уделялось внимание.

При сравнении результатов полной статистической оценки и эффекта гомологии с результатами обсуждения аналитической функции выяснилась определенная связь у методов с непрерывным способом внесения образцов.

Было подчеркнуто, что более надежные результаты, полученные фотоэлектрическим способом, сохраняя все остальные условия, можно приписать применению точнее работающего электронически управляемого источника возбуждения и исключению влияния радиального положения разряда на освещение отверстия спектрографа линзовым растровым конденсором.

У некоторых способов непрерывного внесения образцов в разряд подтвердилось влияние дисперсности порошков на фракционное испарение элементов.

### Литература

1. Holdt, G., Strasheim, A., *Appl. Spectrosc.* **14**, 64 (1960).
2. Holdt, G., *Emissionsspektroskopie*, s. 63. Akademie-Verlag, Berlin, 1964.
3. Налимов, В. В., *Применение математической статистики при анализе вещества*. Гос. издат. физ. мат. литературы, Москва, 1960.
4. Plško, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 1246 (1965).
5. Плшко, Э., неопубликованные результаты, Кошице, 1971.
6. Matherny, M., *Chem. Zvesti* **24**, 112 (1970).
7. Matherny, M., *Spectrosc. Lett.* **6**, 711 (1973).
8. Flórián, K., Lavrin, A., Matherny, M., *Chem. Zvesti* **27**, 623 (1973).
9. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **28**, 204 (1974).
10. Hátle, J., Likeš, J., *Základy počtu pravděpodobnosti a matematické statistiky*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1972.
11. Garaj, I., Krišták, M., *Teória pravdepodobnosti a matematickej štatistiky*. Slovenská vysoká škola technická, Bratislava, 1970.
12. Špačková, A., *Rozpravy Národního technického muzea v Praze* **19**, 47 (1963).
13. Плшко, Э., неопубликованные результаты.

14. Dragomirecký, A., *Příručka anorganické kolorimetrické analyzy*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1963.
15. Hillebrand, W. F., Lundell, G. E. F., Brighth, A., Hoffman, J. I., *Vybrané metody anorganické analyzy*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1958.
16. Kalinin, S. K., Fajn, E. J., *Rozpravy Národního technického muzea v Praze* **23**, 20 (1967).
17. Иванова, Г. П., *Ж. Анал. Хим.* **21**, 1307 (1966).
18. Шиссл, О., неопубликованные результаты.
19. Шиссл, О., неопубликованные результаты.
20. Буянов, Н. В., *Изв. Акад. Наук СССР, С. Физ.* **19**, 1 (1955).
21. Русанов, А. К., Воробев, В. С., *Завод. Лаб.* **30**, 41 (1964).
22. Feldman, C., Ellenburg, J., *Anal. Chem.* **27**, 1714 (1955).
23. Svoboda, V., Kleinmann, I., *Radioisotopy* **14**, 887 (1973).
24. Linczényi, A., *Inžinierska štatistika*. Alfa, Bratislava, 1973.
25. Русанов, А. К., Батова, Н. Т., *Завод. Лаб.* **30**, 41 (1964).
26. Кибисов, Г. И., Кубасова, Н. Б., *Ж. Анал. Хим.* **26**, 660 (1961).

Перевела Т. Диллингерова