



АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР

С. К. КАЛИНИН и Э. Е. ФАЙН

# СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР  
АЛМА-АТА — 1962



# СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

В книге освещаются методы полуколичественного спектрального анализа минерального сырья; рассмотрены некоторые свойства электрической дуги, используемой в качестве источника возбуждения спектров, приведено описание основных этапов анализа, а также даны практические рекомендации по определению отдельных элементов.

Книга предназначена для спектроскопистов, занимающихся изучением химического состава горных пород, руд, минералов и других веществ.

Ответственный редактор  
доктор физико-математических наук  
А. Р. СТРИГАНОВ



Известно, что эмиссионный спектральный анализ широко применяется в практике. Огромное значение спектральный анализ приобрел при геологических исследованиях и поисках месторождений полезных ископаемых. Этот метод позволяет надежно анализировать такое количество проб, которое недоступно по объему работы для химического анализа. В геологоразведочных экспедициях и рудниках спектральный анализ успешно применяется для изучения состава руд, минералов и горных пород. На богатейших фабриках и металлургических заводах он используется для анализа сырья и контроля технологических процессов. С помощью спектрального анализа производится определение большинства редких и рассеянных элементов, что имеет большое значение при комплексном использовании минерального сырья.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Несмотря на довольно высокий уровень развития спектрального анализа руд и минералов, опыт ведущих спектрально-аналитических лабораторий до сих пор должным образом не обобщен. Поэтому многие лаборатории не используют всех возможностей, которые предоставляет спектральный метод. Обычно анализы производятся на ограниченное число элементов, вследствие чего некоторые важные составные части руд и минералов остаются неизвестными. Разработанные в последние годы специальные приемы определения отдельных элементов в аналитической практике применяются сравнительно редко. Недостаточно используется новая спектральная аппаратура, которая дает большие преимущества в отношении чувствительности и точности определений.

Книга С. К. Калинина и Э. Е. Файна «Спектральный анализ минерального сырья» в некоторой степени восполняет этот пробел. В ней представлен большой опыт работы коллектива спектроскопистов, посвятивших многие годы своей научной деятельности изучению атомных спектров элементов и составлению атласов этих спектров, а также разработке методов спектрального анализа руд и минералов и их практическому использованию для выявления минеральных богатств Казахстана. Книга отличается своей практической направленностью и широким охватом анализируемых элементов. Она будет служить ценным руководством для спектроскопистов-аналитиков, использующих спектральный анализ в геологических исследованиях, а также окажется полезной для геологов, минералогов и геохимиков, которым необходимо знать возможности спектрального метода.

Доктор физико-математических наук  
профессор А. Р. СТРИГАНОВ

## ВВЕДЕНИЕ

Спектральный анализ в настоящее время получил широкое применение в различных областях науки и техники и стал одним из важнейших методов изучения химического состава веществ.

Универсальность спектрального анализа, быстрота и высокая чувствительность определений позволяют успешно использовать этот метод для решения разнообразных задач в области геологии и геохимии. При проведении геологоразведочных и поисковых работ спектроскопический метод дает возможность производить массовые анализы образцов в полевых условиях. Метод позволяет практически осуществить анализ любого количества проб, причем одновременно определяется значительное число элементов.

Спектральный анализ оказывает геологам существенную помощь в открытии новых месторождений полезных ископаемых. Особенно это относится к редким и рассеянным элементам, которые присутствуют в рудах в небольших концентрациях. Успешным является применение этого метода для диагностики некоторых руд, внешне мало отличающихся от широко распространенных пород. К таким относятся фосфориты, бокситы, борсодержащие минералы, карбонатные марганцевые руды, некоторые ванадиевые руды и другие.

Благодаря применению спектрального анализа с его высокой чувствительностью был создан новый геохимический метод поисков руд цветных и редких металлов по ореолам и потокам рассеяния — спектрометаллометрия [130, 132]. При этом методе со всей изучаемой площади по



определенной сетке отбираются пробы. Результаты анализа изображаются в виде изолиний содержания или кривых на соответствующих профилях. Максимумы концентрации указывают на близость рудных тел, что позволяет геологам перейти к прямым поисковым и разведочным работам. Достоинством метода является возможность быстрого проведения поисков на значительных площадях.

С помощью спектрального анализа значительно упрощается идентификация минералов и устанавливаются особенности их состава. Весьма полезным оказывается этот метод при исследовании малоизученных и трудно диагностируемых минералов, определение которых часто осложняется их малым количеством. Спектральный анализ не имеет себе равных среди других методов в установлении различных элементов-примесей в минералах, выявление которых химическим путем требует много времени, а иногда и невозможно. Наиболее интересными в этом отношении являются рассеянные элементы: индий, германий, галлий, таллий, рений, рубидий и другие, которые обычно не образуют собственных минералов и их присутствие может быть установлено только при анализе. На спектральном методе основано изучение геохимии этих и многих других элементов — скандия, иттрия, бора, цезия, лития, теллура.

В последнее время показана возможность успешного применения спектрального анализа для корреляции геологических толщ, лишенных органических остатков [93—95]. Спектральный анализ открывает также большие возможности при изучении химического состава природных вод. Установление содержания в водах ряда элементов — меди, свинца, цинка, серебра, кобальта, никеля, молибдена, рения, лития, бора и других — имеет важное геохимическое значение, в частности при поисках новых месторождений.

Широкое применение этот метод находит в химико-аналитических лабораториях, производящих массовые анализы руд, горных пород и других веществ. Спектральный анализ, предшествуя химическому, позволяет провести отсев ненужных, пустых проб (химический анализ которых является в данном случае не обязательным) и сортировку их по содержанию полезных компонентов. Тем самым достигается значительная разгрузка лабораторий. Спектральный метод позволяет химику выбрать наиболее рациональный способ анализа, заранее учесть мешающие в работе

примеси и т. д. Можно сказать, что работа современных химических лабораторий, проводящих анализы больших количеств разнообразных проб, немыслима без использования спектрального метода. Сочетание обоих методов приводит к наиболее благоприятным результатам.

Применение спектрографического метода в геологии непрерывно расширяется за счет увеличения числа определяемых элементов, повышения точности и чувствительности анализа.

Для проведения спектрального анализа руд, минералов и горных пород выпущен ряд ценных руководств отечественных и зарубежных исследователей [21, 30, 34, 41, 44, 45, 49, 57, 58 и др.]. Имеются также многочисленные статьи, посвященные отдельным методическим вопросам.

В настоящей работе изложены вопросы полуколичественного спектрального определения элементов в минеральном сырье. Книга разделена на две части. В первой части дано описание основных этапов работы, включая расшифровку спектров с помощью ранее выпущенных атласов спектральных линий [24, 27]. Рассмотрены условия испарения проб и возбуждения спектров в дуге. Наряду с широко распространенным кварцевым спектрографом ИСП-28 предусматривается использование приборов, имеющих большую дисперсию (ИСП-51, ДФС-13 и др.), а также применение контролируемых атмосфер ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ag}$  и др.). Во второй части даются практические указания по определению отдельных элементов. Для каждого элемента приводится по несколько аналитических линий различной чувствительности, обеспечивающих надежное проведение анализа.

Приведенный материал не претендует на полноту изложения и основан главным образом на опыте работы спектральной лаборатории Академии наук Казахской ССР, а также на проверенных литературных данных. Авторы будут признательны за все критические замечания и пожелания.

Авторы выражают глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР С. Э. Фришу, профессору А. Р. Стриганову и профессору А. К. Русанову за просмотр рукописи и ценные советы, а также сердечно благодарят В. Л. Гинзбурга, Н. С. Москалеву, Н. С. Свентицкого и В. В. Хохлова, сделавших ряд важных замечаний при подготовке работы к печати.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДУГА И ЕЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Задача эмиссионного спектрального анализа состоит в определении состава вещества по спектру, излучаемому его парами. Процесс анализа включает три этапа:

1. Перевод вещества в парообразное состояние и возбуждение спектров атомов, ионов и молекул. Эта задача выполняется с помощью источников возбуждения.

2. Разложение излучения источника в спектр и его регистрация, которые осуществляются спектральным аппаратом.

3. Изучение полученного спектра и установление содержания элементов, присутствующих в анализируемой пробе. Сюда относятся отождествление спектральных линий, измерение их интенсивности и определение концентраций.

Наиболее сложными являются процессы, происходящие в источниках возбуждения спектра, которые в значительной мере определяют весь дальнейший ход анализа и его результаты. В то же время эти процессы наименее изучены, и разработка достаточно совершенных для спектрального анализа источников еще далеко не завершена.

В настоящее время при анализе руд и минералов основным источником возбуждения является электрическая дуга постоянного или переменного тока. В дуге достигается высокая чувствительность определения большинства элементов. Кроме того, она наилучшим образом обеспечивает испарение порошкообразных проб, которые обычно используются при анализе минерального сырья. Другие источники — искра, полый катод, высокочастотные, им-

пульсные разряды — пока не получили широкого применения для анализа руд и минералов, хотя очевидно, что во многих случаях их использование будет являться весьма целесообразным. Однако в этом направлении еще не накоплен необходимый опыт.

## Некоторые свойства электрической дуги

Для спектрального анализа используется электрическая дуга между угольными или металлическими электродами при атмосферном давлении.

Характерной для дугового разряда является высокая температура газа, заполняющего разрядный промежуток. Благодаря этому часть молекул и атомов ионизуется, что приводит к образованию термической плазмы, состоящей из нейтральных частиц, ионов и электронов. Основным источником энергии разряда является электрическое поле. Под действием последнего положительные ионы медленно движутся к катоду, а электроны — со значительно большей скоростью в обратном направлении, к аноду. При взаимодействии ионов и электронов между собой и с нейтральными частицами происходит превращение кинетической энергии направленного движения в тепловую, что обеспечивает поддержание высокой температуры газа, несмотря на непрерывный отвод энергии в окружающую среду.

В большинстве случаев при спектральном анализе дуговой разряд осуществляется при силе тока от 3 до 25 а и редко выше. Сила тока легко регулируется изменением сопротивления внешней цепи источника. Напряжение на электродах дуги не может быть установлено независимо. Оно определяется силой тока, материалом электродов, составом испаряемых веществ и газовой среды, в которой горит дуга, и расстоянием между электродами. В воздухе напряжение на электродах дуги при разрядном промежутке 4—6 мм обычно меняется в пределах от 20 до 70 в. Наиболее высокое напряжение устанавливается в чистой угольной дуге, наименьшее — при введении в дугу элементов с низкими потенциалами ионизации — цезия, калия и др. На рисунке 1 показана зависимость напряжения от длины дугового промежутка для чистых угольных электродов и при введении в них  $\text{SiO}_2$  и  $\text{KCl}$ . При неиз-

менном дуговом промежутке напряжение на электродах уменьшается с увеличением силы тока (рис. 2).

Сила тока и падение напряжения на электродах определяют электрическую мощность дуги. Последняя для ду-

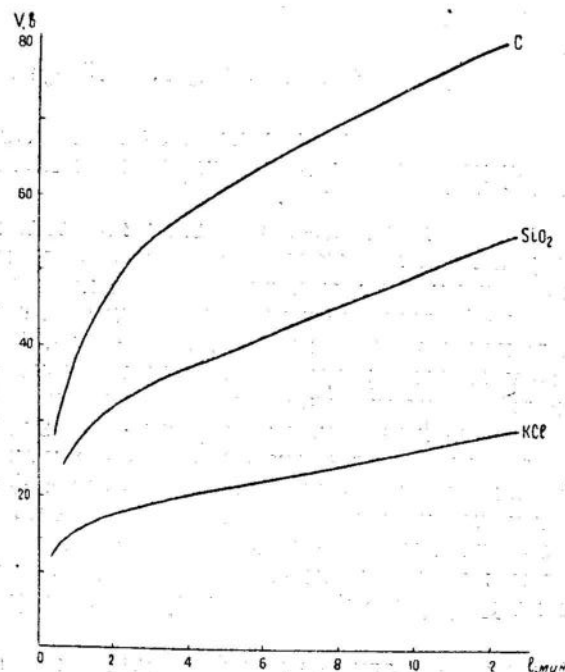


Рис. 1. Зависимость напряжения от длины дугового промежутка (постоянный ток, 8а).

ги, используемой в спектральном анализе, изменяется приблизительно от 0,1 до 1,5 кВт. Ее тепловой эквивалент равен соответственно 0,024 и 0,36 ккал/сек. С увеличением силы тока мощность электрической дуги возрастает. Как видно из рисунка 3, эта зависимость для рассматриваемого интервала силы тока является линейной. При постоянной силе тока мощность так же, как и напряжение, определяется составом испаряемых веществ (табл. 1).

Большая часть энергии разряда выделяется на электродах и вблизи них (до 85%), что приводит к их интенсивному нагреву. В дуге постоянного тока более высокую тем-

пературу имеет анод. Температура электродов сильно увеличивается с повышением силы тока, но не может быть

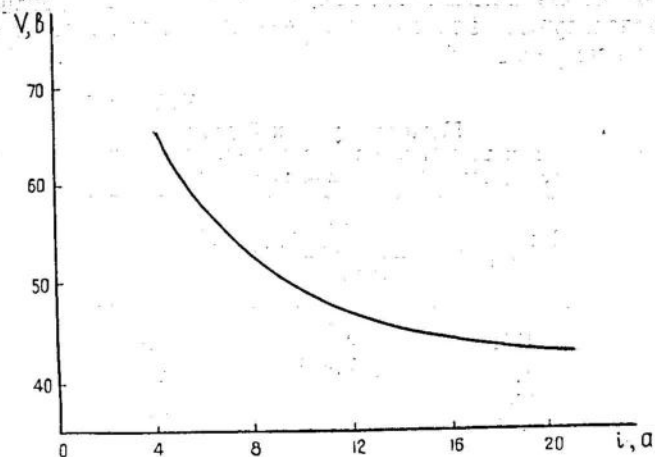


Рис. 2. Соотношение между напряжением и силой тока в электрической дуге между угольными электродами (дуговой промежуток 4 мм).

выше температуры кипения или сублимации материала электродов. На рисунке 4 приведена зависимость температуры анода от силы тока для угольных электродов. Температура измерена оптическим пирометром на расстоянии 2 мм от конца электрода. При удалении от разрядной поверхности температура электродов быстро падает (рис. 5). Охлаждение верхней части электрода происходит частично за счет излучения, но в основном — в результате отвода энергии теплопроводностью вдоль электрода. Поэтому искусственно

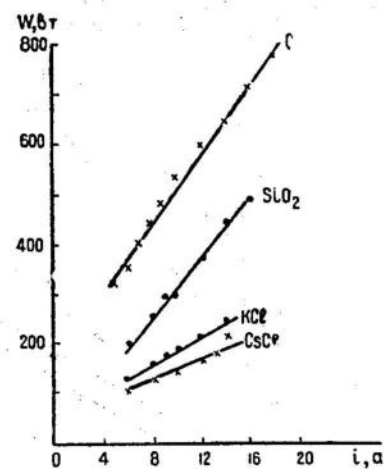


Рис. 3. Зависимость мощности дуги от силы тока при введении в электроды различных веществ (расстояние между электродами 4 мм).



ограничивая тепловой поток вдоль электрода, можно значительно повысить температуру его верхней части, в которой обычно помещается испаряемая проба. Для этой цели используются электроды с шейкой, форма которых приведена на рис. 56, б.

Таблица 1  
Мощность угольной дуги  
при введении в нее различных веществ  
(сила тока 9 а, дуговой промежуток 4 мм)

| Состав пробы     | Потенциал ионизации катионов, эв | Мощность, вт |
|------------------|----------------------------------|--------------|
| KCl              | 4,339                            | 170          |
| PbO              | 7,415                            | 220          |
| SiO <sub>2</sub> | 8,149                            | 290          |
| C                | 11,256                           | 470          |

Для спектрального анализа наиболее важной характеристикой является температура дугового разряда, которая определяет возбуждение спектральных линий. Температура электрической дуги в воздухе, по измерениям многих авторов, колеблется в пределах от 4000 до 7000°

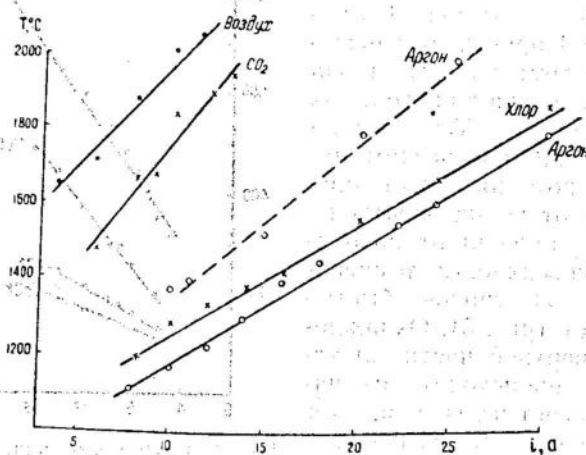


Рис. 4. Зависимость температуры анода угольной дуги от силы тока в различных газовых средах. — электрод с шейкой.

[35, 44]. Температура в первую очередь зависит от ионизационных потенциалов элементов, испаряющихся в дуге. Самая высокая температура наблюдается в чистой угольной дуге, что связано с высоким потенциалом ионизации

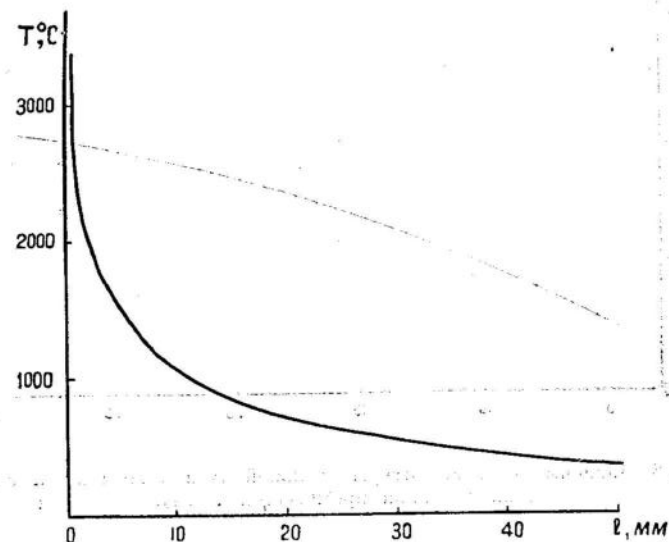


Рис. 5. Изменение температуры вдоль угольного электрода (анод, сила тока 9а, диаметр электрода 6 мм).

углерода (11,256 эв). При введении в разряд различных веществ температура дуги понижается. Наиболее низкая температура устанавливается при наличии в испаряемых пробах повышенных количеств щелочных металлов, например калия (потенциал ионизации 4,339 эв) или цезия (потенциал ионизации 3,893 эв). При спектральном анализе пород, руд и минералов состав проб обычно сильно меняется, что приводит к значительному изменению температуры разряда.

От силы тока температура зависит в меньшей степени. При увеличении силы тока от 5 до 30 а температура угольной дуги в воздухе возрастает приблизительно на 800° (рис. 6). Это связано с тем, что повышение силы тока со-

проводящегося одновременным расширением столба дуги, вследствие чего плотность тока изменяется мало.

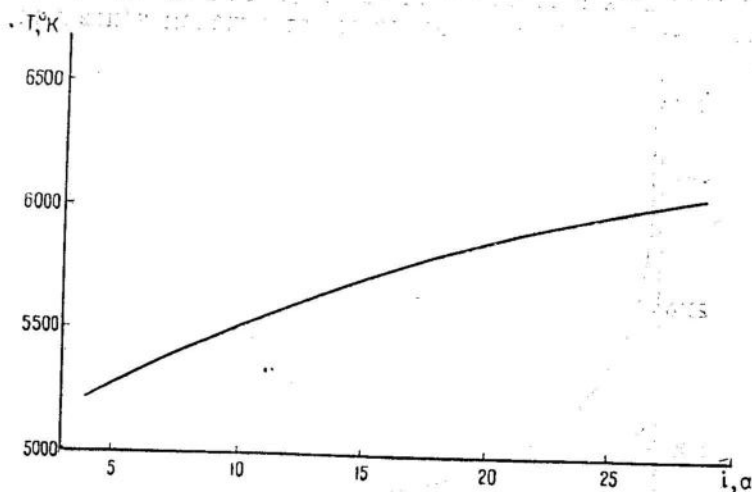


Рис. 6. Зависимость температуры угольной дуги в воздухе от силы тока (дуговой промежуток 4 мм).

Температура в светящемся облаке дуги меняется как вдоль разряда, так и по его сечению (рис. 7). Максимальная температура устанавливается на оси, и по мере удаления от нее она понижается до температуры окружающей среды. Отмечено также некоторое увеличение температуры вблизи катода.

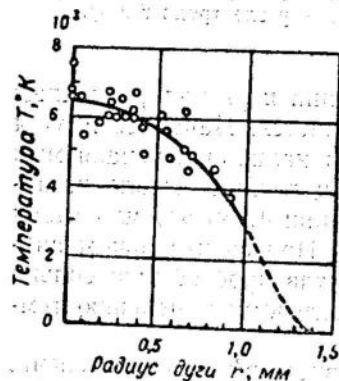


Рис. 7. Изменение температуры по радиусу дугового столба [153].

Тесная взаимосвязь между различными параметрами дуги (напряжение, сила тока, диаметр столба) не позволяет регулировать их независимо друг от друга. Например, изменение силы тока обязательно сопровождается изменением напряжения

и диаметра столба. Это ограничивает возможность воздействия на температуру разряда, а следовательно, и на интенсивность спектральных линий. Более значительно изменение спектральных свойств дугового разряда удается добиться путем использования некоторых специальных приемов (изменение состава газовой среды, в которой происходит разряд, воздействие магнитных полей и др.).

Для питания дуги постоянного и переменного тока разработан ряд генераторов, обеспечивающих ее поджиг и стабильное горение [41, 42, 47].

### Испарение веществ из угольного электрода

Помещаемые в кратер электрода вещества в результате интенсивного нагрева испаряются и поступают в светящееся облако дуги. Испарение чаще всего сопровождается плавлением вещества, однако известны случаи испарения без перехода в жидкое состояние — сублимация (например, сфалерита). Последовательность испарения элементов определяется в первую очередь температурой кипения соединений, в виде которых они поступают в разряд.

В таблице 2 приведены температуры кипения элементов и некоторых соединений. Данные в таблице расположены по возрастанию температур кипения чистых элементов. Следует иметь в виду, что температуры кипения многих элементов определены недостаточно точно и могут рассматриваться лишь как ориентировочные.

Как видно из данных таблицы, температура кипения элементов и их соединений меняется в широких пределах. Часть элементов — ртуть, кадмий и другие — имеет низкую температуру кипения как в свободном состоянии, так и в виде соединений. Они являются наиболее летучими и поступают в разряд в первую очередь. Элементы цирконий, гафний, торий, ниобий, тантал и другие — труднолетучие во всех обычно встречающихся в природе соединениях. Вместе с тем имеется большая группа элементов, соединения которых сильно отличаются по температурам кипения. В одних случаях более летучими являются чистые элементы (магний, бериллий, скандий и др.), в других — их окислы (вольфрам, молибден, рений, осмий).

Температуры кипения веществ, испаряемых  
в дуге [39, 63, 154]

Таблица 2

| Элементы и соединения          | Температура кипения, °C | Элементы и соединения          | Температура кипения, °C |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| 1                              | 2                       | 1                              | 2                       |
| P                              | 280                     | MnO                            | Разл. 3100              |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | Возг. 347               | Ce                             | 2144                    |
| Hg                             | 357                     | CeO <sub>2</sub>               | > 3000                  |
| HgO                            | Разл. 500               | Ag                             | 2163                    |
| As                             | Возг. 615               | Ag <sub>2</sub> O              | Разл. 300               |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Возг. 193               | Sn                             | 2270                    |
| Cs                             | 670                     | SnO <sub>2</sub>               | Разл. 1625              |
| CsCl                           | 1290                    | Cu                             | 2336                    |
| Se                             | 688                     | CuO                            | Разл. 1026              |
| SeO <sub>2</sub>               | Возг. 317               | Al                             | 2348                    |
| Rb                             | 700                     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3500                    |
| RbCl                           | 1390                    | Sc                             | 2427                    |
| K                              | 760                     | Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4450                    |
| KCl                            | 1500                    | Be                             | 2471                    |
| Cd                             | 770                     | BeO                            | 3970                    |
| CdO                            | Разл. 1000              | Cr                             | 2567                    |
| Na                             | 880                     | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Разл. 3000              |
| NaCl                           | 1413                    | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> | 3800                    |
| Zn                             | 913                     | Si                             | 2617                    |
| ZnO                            | Возг. 1800              | SiO <sub>2</sub>               | 2230                    |
| ZnS                            | Возг. 1185              | Ge                             | 2700                    |
| Mg                             | 1103                    | GeS <sub>2</sub>               | Возг. > 600             |
| MgO                            | 3100                    | Fe                             | 2722                    |
| Li                             | 1336                    | Y                              | 2782                    |
| Li <sub>2</sub> O              | 2300                    | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 4300                    |
| LiCl                           | 1353                    | Au                             | 2847                    |
| Sr                             | 1357                    | Co                             | 2900                    |
| SrO                            | 3200                    | Ni                             | 2900                    |
| Sb                             | 1380                    | V                              | 3000                    |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1550                    | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | Разл. 1750              |
| Te                             | 1390                    | VC                             | 3900                    |
| TeO <sub>2</sub>               | Возг. 450               | Pd                             | 3112                    |
| Bi                             | 1432                    | Ti                             | 3169                    |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1890                    | TiO <sub>2</sub>               | Разл. 2900              |
| Tl                             | 1472                    | TiC                            | 4300                    |
| Ca                             | 1489                    | La                             | 3370                    |
| CaO                            | 3500                    | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4200                    |
| Ba                             | 1634                    | Rh                             | 3667                    |
| BaO                            | 2700                    | Pt                             | 3707                    |
| Pb                             | 1751                    | B                              | 3860                    |
| PbO                            | 1472                    | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2247                    |
| Ga                             | 1983                    | B <sub>4</sub> C               | > 3500                  |
| In                             | 2050                    | U                              | 3862                    |
| Mn                             | 2119                    | Ir                             | 4177                    |

Продолжение табл. 2

| 1                | 2    | 1                              | 2          |
|------------------|------|--------------------------------|------------|
| C                | 4220 | MoO <sub>3</sub>               | Возг. 1260 |
| Th               | 4220 | Nb                             | 4842       |
| ThO <sub>2</sub> | 4400 | Hf                             | 5227       |
| ThC <sub>2</sub> | 5000 | HfO <sub>2</sub>               | 5400       |
| Ru               | 4227 | Ta                             | 5292       |
| Zr               | 4325 | W                              | 5372       |
| ZrO <sub>2</sub> | 4300 | WO <sub>3</sub>                | Возг. 1830 |
| ZrC              | 5100 | WC, WC <sub>2</sub>            | 6000       |
| Os               | 4607 | Re                             | 5642       |
| OsO <sub>4</sub> | 130  | Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Возг. 363  |
| Mo               | 4827 |                                |            |

Летучесть этих элементов может изменяться в течение экспозиции в связи с происходящими в дуге химическими превращениями.

На рисунке 8 приведены типичные кривые летучести некоторых элементов, полученные при испарении вещества

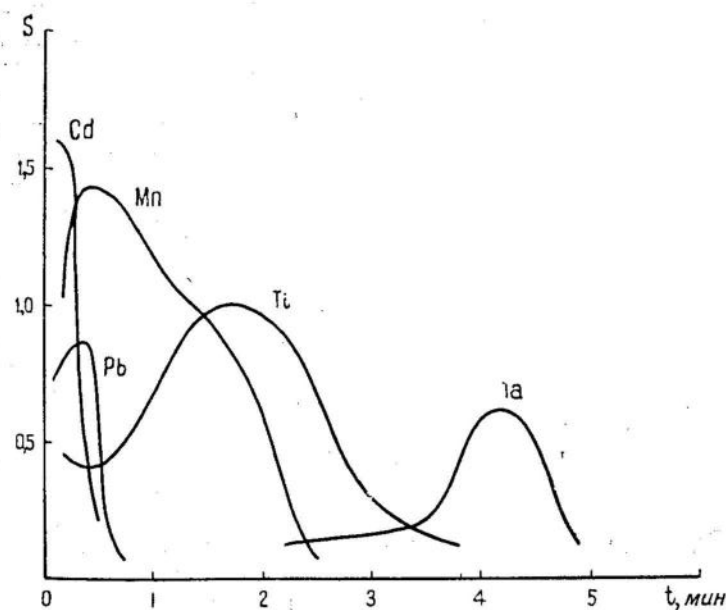


Рис. 8. Кривые испарения элементов.



из электрода угольной дуги. Как видно из рисунка, испарение кадмия ( $t_{\text{кип}} = 765^\circ\text{C}$ ) и свинца ( $t_{\text{кип}} = 1751^\circ\text{C}$ ) полностью завершается в первые 30—40 сек, испарение марганца ( $t_{\text{кип}} = 2119^\circ\text{C}$ ), титана ( $t_{\text{кип}} = 3169^\circ\text{C}$ ) продолжается в течение 150—200 сек. В то же время тантал ( $t_{\text{кип}} = 5292^\circ\text{C}$ ) поступает в разряд в основном только после испарения летучих элементов.

Таким образом, в процессе испарения веществ из кратера электрода происходит фракционное разделение элементов, которые попадают в светящееся облако дуги в различные моменты времени. Явление фракционного испарения широко используется для повышения чувствительности анализа и облегчает обнаружение многих элементов в рудах и минералах. Для этой цели фотографирование спектров производится в определенные моменты горения дуги, когда интенсивность линий определяемых примесей по сравнению с интенсивностью фона наиболее велика. Самым массовым приемом здесь является съемка спектров в две выдержки, при которой определение летучих элементов производится по первому спектру, а труднолетучих — по второму. Добавлением к исследуемой пробе веществ, снижающих температуру электродов, можно усилить фракционное разделение и задержать испарение мешающих элементов. Например, при определении свинца и таллия в рудах, богатых железом, марганцем и титаном, прибавление в пробу солей натрия или калия позволяет осуществить практически полное испарение анализируемых элементов и удержать в остатке мешающие элементы, как менее летучие. Полученный в этом случае спектр является относительно простым, что облегчает его изучение.

Наиболее полно фракционное испарение проявляется при работе с камерными электродами и испарителями, позволяющими производить отгонку летучих составляющих пробы из большой навески вещества [82, 106, 164]. Эти приемы в некоторых случаях дают возможность повысить чувствительность определений в десятки и сотни раз и стали незаменимыми при решении многих задач.

В то же время фракционное испарение элементов вносит ряд затруднений в ход анализа. Изменение состава поступающих в разряд паров приводит к непрерывному изменению температуры дуги и условий возбуждения спектров, что неблагоприятно сказывается на точности опреде-

лений. При неполном испарении навески в результате фракционирования могут быть потеряны труднолетучие элементы. Поэтому иногда возникает необходимость уменьшить фракционирование, что достигается переводом проб в летучие соединения (хлориды, фториды), изменением формы электродов, использованием метода просыпки и другими.

На последовательность испарения большое влияние оказывают химические реакции, происходящие в кратере электрода при нагревании до высокой температуры. Химические реакции происходят между компонентами пробы, веществом электродов и газами окружающей среды. В результате этих реакций образуются соединения, летучесть которых может существенно отличаться от первоначальной. Добавление к исследуемой пробе определенных веществ удается влиять на ход химических реакций и в известной степени управлять процессом испарения.

При работе с угольными электродами создаются благоприятные условия для восстановления многих соединений (окислов, сульфидов и др.) до металлов или низших окислов. Процессы восстановления усиливаются при добавлении к пробам угольного порошка. Влияние угольного порошка на процесс испарения бериллия показано на рисунке 9, где приведены кривые испарения этого элемента из гранита и смеси гранита с угольным порошком. Такое

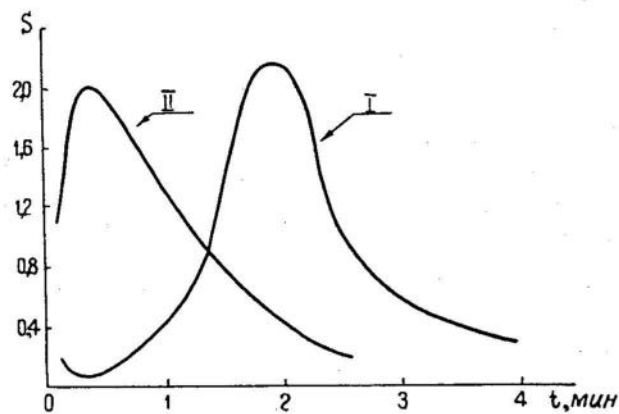


Рис. 9. Кривые испарения бериллия из гранита (I) и из смеси гранита с угольным порошком (II).

же воздействие угольный порошок оказывает и на другие элементы, у которых температура кипения ниже, чем у исходных химических соединений.

Испарение элементов, которые имеют более высокие температуры кипения, чем их окислы (вольфрам, молибден, рений), при добавлении к пробе восстановителя замедляется. Указанное явление используется при определении примесей в препаратах вольфрама и молибдена, где при разбавлении проб угольным порошком эти элементы восстанавливаются до металла или образуют карбиды, что задерживает их поступление в разряд. Благодаря этому спектры вольфрама и молибдена, создающие значительные помехи для анализа, ослабляются [72, 143].

Труднолетучие карбиды образуют также цирконий, гафний, торий, ниобий, тантал, бор и другие. Этим, например, объясняется трудность удаления бора из угольных электродов, где он всегда присутствует в виде примеси. Смеси некоторых карбидов, взятые в определенных отношениях, являются самыми тугоплавкими из всех известных до сих пор веществ.

Некоторые летучие элементы — мышьяк, сурьма, фосфор и другие, вступая в реакцию с другими компонентами пробы, образуют прочные, медленно испаряющиеся соединения. Примером может служить образование в дуге арсенида железа  $\text{Fe}_2\text{As}$ , который имеет более высокую температуру кипения, чем мышьяк или его окислы. Испарение мышьяка в отсутствие железа происходит быстро, в течение нескольких секунд, в то время как при наличии достаточных количеств железа мышьяк удерживается в пробе длительное время. Аналогично фиксируют мышьяк такие родственные железу металлы, как кобальт и никель. Подобные ассоциации элементов весьма характерны и для природных минералов. На рисунке 10 показаны кривые испарения мышьяка из смеси с хлористым калием, кварцем и железной рудой. Образованию названного выше арсенида железа способствует восстановительная среда, создающаяся при добавлении к пробе угля. Также замедленно происходит испарение сурьмы из проб, содержащих большое количество меди, ввиду образования прочного соединения  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ , фосфора из фосфатов кальция (апатиты) и др.

Большое влияние на процесс испарения некоторых элементов оказывают реакции окисления. Однако наличие

больших количеств углерода (при работе с угольными электродами) препятствует протеканию этих реакций. Поэтому в тех случаях, когда выгодно перевести элементы в кислородные соединения, пробы должны разбавляться

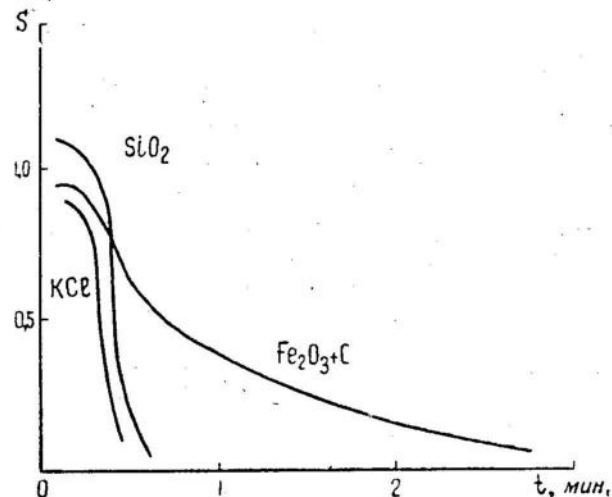


Рис. 10. Кривые испарения мышьяка из различных веществ.

веществами, легко отдающими кислород. Например, при определении осмия добавление к пробе окислителя способствует его переводу в весьма летучую кислородную форму и позволяет произвести отгонку этого элемента из большой навески вещества [129]. Окислительная среда благоприятствует также испарению рения из руд и минералов [128].

Для повышения летучести ряда элементов можно использовать реакции хлорирования и иодирования, в результате которых образуются соединения с весьма низкими температурами кипения (табл. 3).

Наилучшим образом хлорирование достигается при сжигании проб в атмосфере хлора, где обеспечивается быстрое испарение большинства элементов, в том числе и таких труднолетучих, как тантал, ниобий, цирконий, лантан [90]. Иногда для перевода элементов в хлористые соединения производится разбавление проб хлорирующим

Таблица 3  
Температуры кипения хлоридов некоторых металлов [51]

| Соединение        | Температура кипения, °C | Соединение        | Температура кипения, °C |
|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|
| GeCl <sub>4</sub> | 83                      | NbCl <sub>5</sub> | 240                     |
| SnCl <sub>4</sub> | 114                     | BiCl <sub>3</sub> | 447                     |
| AlCl <sub>3</sub> | 183                     | ZnCl <sub>2</sub> | 732                     |
| GaCl <sub>3</sub> | 201                     | CdCl <sub>2</sub> | 960                     |
| SbCl <sub>3</sub> | 223                     | AgCl              | 1550                    |

реагентом — хлористым серебром, хлористой медью и другими, которые при нагревании разлагаются с выделением свободного хлора. В частности, при определении вольфрама добавление к пробам хлористого серебра позволило произвести его полное испарение из пробы за 20—40 сек и увеличить чувствительность анализа [120].

Высокая летучесть хлористых соединений олова (температура кипения SnCl<sub>4</sub> = 114°C) использовалась для его отгонки при определении примесей в металлическом олове. Условия работы подбирались таким образом, чтобы олово полностью улетучивалось, а примеси задерживались в остатке, который затем подвергался спектральному анализу [148]. Такой прием, видимо, окажется пригодным для анализа некоторых минералов. При определении теллура и индия рекомендуется перевод их в легколетучие иодистые соединения, которые образуются в электроде при разбавлении проб кристаллическим иодом [144]. Иногда весьма эффективной является реакция фторирования.

В ряде случаев оказывается целесообразным перевести анализируемые пробы в сульфидную форму. Например, для определения германия в железных рудах анализируемые образцы разбавляются элементарной серой или сернистыми соединениями некоторых металлов. При нагревании пробы в кратере угольного электрода сравнительно малолетучая окись германия превращается в хорошо летучий сульфид, и его испарение полностью завершается за 1 мин, в то время как основная масса сульфида железа в виде королька остается в электроде [126]. При наличии в пробе избытка серы она может взаимодействовать с окисью кремния, в результате чего образуются летучие

сульфиды кремния SiS и SiS<sub>2</sub> и значительно ускоряется испарение этого элемента [85].

Надо отметить, что химические реакции, сопровождающие процесс испарения веществ в электрической дуге, в настоящее время изучены еще далеко не достаточно и дальнейшие исследования в этом направлении весьма перспективны.

Независимо от химических и физических свойств элементов, на скорость их испарения оказывает значительное влияние сила тока дуги, форма электродов и другие факторы, определяющие температуру концов угольных электродов, где помещается проба. Зависимость времени испарения некоторых веществ от силы тока показана на рисунке 11. Как видно из кривых, при увеличении силы тока значительно сокращается время испарения проб. Испарение в дуге постоянного тока (при помещении пробы в анод) происходит быстрее, чем в дуге переменного тока (рис. 12). Вследствие этого при работе с дугой постоянного тока сокращается время, необходимое для полного ис-

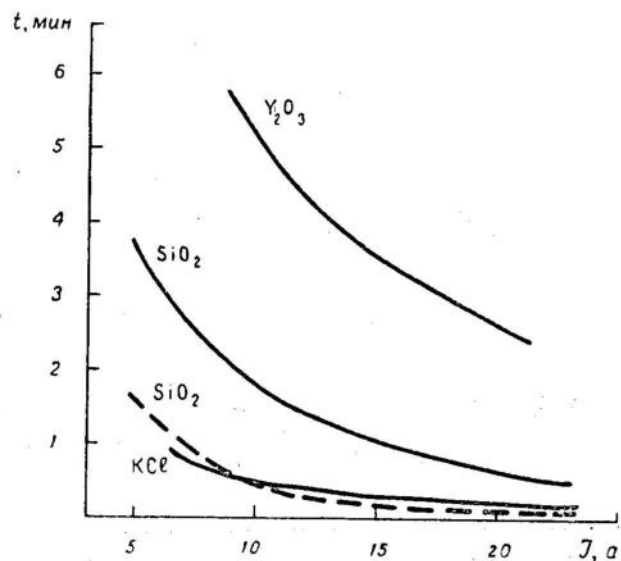


Рис. 11. Зависимость времени испарения веществ из кратера угольного электрода от силы тока (20 мг, постоянный ток, анод); — — — электрод с шейкой.



парения образца. Последнее особенно важно для определения труднолетучих элементов.

Скорость испарения пробы увеличивается при помещении ее в электрод с шейкой, которая ограничивает отвод тепла из его верхней части. Как видно из рисунка 11, время испарения навески кварца в этом случае увеличивается приблизительно в 2 раза. Такая форма электрода находит широкое применение для ускорения процесса испарения.

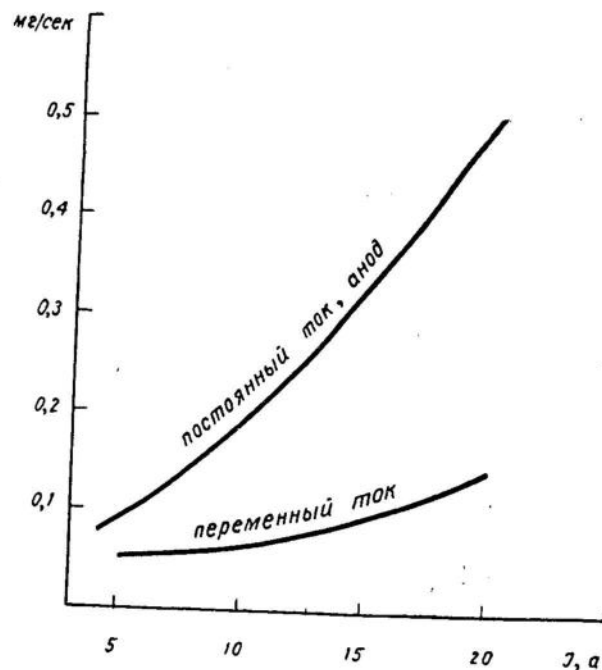


Рис. 12. Скорость испарения кварца из кратера угольного электрода в дуге постоянного и переменного тока (навеска 20 мг).

Во многих случаях при проведении анализов можно ограничиваться лишь частичным испарением навески, что позволяет значительно сократить время съемки спектров. Такой способ анализа применим для достаточно большой группы элементов (свинца, цинка, меди, олова, висмута,

сурьмы, мышьяка, теллура, галлия, германия, индия, таллия и других) и используется в аналитической практике. Труднолетучие элементы при частичном испарении задерживаются в остатке и могут быть пропущены при анализе.

Вопросы летучести элементов и их соединений в дуге обстоятельно изучались А. К. Русановым [44]. Им составлены ряды летучести для элементов и окислов, а также карбонатов, фосфатов, сульфидов, хлоридов и сульфатов.

### Диссоциация и ионизация газа в дуге

Вещество после испарения из электрода поступает в дуговой промежуток в виде атомов отдельных элементов или их соединений. Под воздействием высокой температуры разряда происходит диссоциация молекул и ионизация атомов, в результате чего устанавливается некоторое равновесие между молекулами, атомами, ионами и электронами.

При горении угольной дуги в воздухе в дуговом газе присутствуют нейтральные атомы азота, кислорода, углерода и элементов пробы, а также молекулы  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $C_2$ ,  $CN$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SiO$  и другие, заряженные частицы — электроны, ионы некоторых элементов и ионизованные молекулы. Соотношение между концентрацией молекул, атомов и ионов в различных частях разряда зависит, в первую очередь, от температуры.

Температуры, осуществляемые в дуге, недостаточны для полной диссоциации всех химических соединений, прочность которых определяется величиной энергии связи между составляющими их атомами. В таблице 4 приведена энергия диссоциации некоторых двухатомных молекул наиболее распространенных элементов [9].

Как видно из данных таблицы, энергия диссоциации многих молекул не превышает 4 эв. Вследствие этого они весьма непрочны и сильно диссоциируют в высокотемпературной зоне дугового разряда. Вместе с тем имеются устойчивые соединения, в основном с кислородом, энергия диссоциации которых сопоставима с энергией термической ионизации атомов металлов. Эти соединения (например,  $CO$ ,  $SiO$ ,  $VO$  и другие) могут быть лишь частично расщеплены при температуре дуги, что заметно сказывается на концентрации свободных атомов и интенсивности их спектра. На процесс диссоциации, кроме температуры, оказы-

Таблица 1  
Энергия диссоциации некоторых двухатомных молекул

| Молекула        | Энергия диссоциации, эв | Молекула       | Энергия диссоциации, эв |
|-----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|
| InO             | 1,1 ± 0,2               | SrO            | 4,5 ± 0,5               |
| AgO             | 1,4 ± 0,4               | CuO            | 4,5 ± 1,5               |
| J <sub>2</sub>  | 1,542                   | BaO            | 4,7 ± 0,5               |
| Br <sub>2</sub> | 1,971                   | O <sub>2</sub> | 5,084                   |
| Cl <sub>2</sub> | 2,476                   | LiCl           | 5,14 ± 0,15             |
| GaO             | 2,5 ± 0,5               | GeO            | 5,5 ± 1                 |
| HgS             | 2,8 ± 0,2               | CaO            | 5,9 ± 1                 |
| CaF             | < 3,15                  | ScO            | 6 ± 1                   |
| CrO             | 3,2 ± 0,5               | PO             | 6,2 ± 0,5               |
| SbO             | 3,2 ± 0,4               | NO             | 6,49 ± 0,05             |
| SnO             | 3,2 ± 1                 | CeO            | 6,5 ± 2                 |
| PbO             | 3,3 ± 0,4               | ZrO            | 6,5 ± 1,5               |
| CdS             | 3,9 ± 0,2               | LaO            | 7 ± 2                   |
| BiO             | 4 ± 1                   | YO             | 7 ± 2                   |
| FeO             | 4 ± 1                   | BO             | 7 ± 1                   |
| MnO             | 4,0 ± 0,5               | CN             | 7,6 ± 0,15              |
| BeO             | 4,4 ± 1                 | SiO            | 8 ± 1                   |
| KCl             | 4,40 ± 0,04             | N <sub>2</sub> | 9,764                   |
| H <sub>2</sub>  | 4,478                   | CO             | 11,11                   |

вают существенное влияние и другие факторы: состав дугового газа, парциальное давление отдельных компонентов и т. д. Присутствие в дуге ряда труднодиссоциируемых молекул подтверждается наличием в спектре излучения интенсивных молекулярных полос.

Соотношение между концентрацией нейтральных атомов и ионов, а следовательно, и характер спектра в основном определяются процессами ионизации, протекающими в дуговом газе. Потенциалы ионизации элементов, характеризующие энергию, необходимую для отрыва от атомов внешнего электрона, меняются от 3,893 эв для цезия до 24,581 эв для гелия (приложение 2). Легко ионизируются атомы с одним электроном на внешней оболочке (щелочные металлы), а наиболее трудно — атомы с заполненной электронной оболочкой (инертные газы). В то же время потенциал ионизации однотипных атомов уменьшается с увеличением атомного номера.

Степень ионизации данного элемента, т. е. отношение числа ионизованных к общему числу атомов, возрастает с повышением температуры. В случае однокомпонентного

газа без учета многократной ионизации эта величина определяется известным уравнением Саха:

$$\frac{x^2}{1-x^2} = 3,16 \cdot 10^{-7} T^{5/2} e^{-\frac{V_i}{kT}}, \quad (1)$$

где  $x$  — степень ионизации при атмосферном давлении,  
 $T$  — абсолютная температура,  
 $V_i$  — потенциал ионизации,  
 $k$  — постоянная Больцмана —  $1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град.

Из уравнения следует, что степень ионизации при данной температуре максимальна для элементов, имеющих наиболее низкий потенциал ионизации.

В таблице 5 приведена вычисленная по уравнению (1) степень ионизации ряда элементов при различных температурах.

Как видно из данных таблицы, при температурах, осуществляемых в дуге, степень ионизации практически не влияет на интенсивность атомного спектра в том случае, если элемент имеет высокий потенциал ионизации. Например, для цинка, имеющего потенциал ионизации 9,391 эв, при повышении температуры разряда от 4000 до 6000° степень ионизации изменяется мало, количество нейтральных атомов уменьшается только на 0,34%. В то же время для цезия, потенциал ионизации которого составляет 3,893 эв, это изменение будет весьма существенным — от 6,3 до 56,8%.

Обычно дуговой разряд происходит не в однокомпонентном газе, а в смеси газов и паров с различными потенциалами ионизации. В этом случае степень ионизации газа  $x_{рез}$ , под которой понимается отношение числа ионов всех сортов к общему числу атомов —

$$x_{рез} = \frac{x_1 N_1 + x_2 N_2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots}, \quad (2)$$

будет определяться некоторым усредненным потенциалом ионизации  $V_{эф}$ . За эффективный ионизационный потенциал смеси  $V_{эф}$  принимается потенциал ионизации такого однородного газа, который при данной температуре имел бы такую же степень ионизации, как и рассматриваемая смесь. Тогда  $x_{рез}$  выразится формулой, аналогичной (1),

Таблица 5  
Степень ионизации в чистых парах элементов (в процентах) при атмосферном давлении (вычисленная)

| Температура, °К | Cs       | K        | Ba       | Ca       | Si                  | Zn                  | C                   | O                   | Ar                   | He                   |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
|                 | 3,893 эв | 4,339 эв | 5,210 эв | 6,111 эв | 8,149 эв            | 9,391 эв            | 11,256 эв           | 13,614 эв           | 15,755 эв            | 24,581 эв            |
| 3000            | 0,68     | 0,28     | 0,05     | 0,009    | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | $4,3 \cdot 10^{-7}$ | $1,3 \cdot 10^{-9}$ | $7,7 \cdot 10^{-11}$ | $3,0 \cdot 10^{-18}$ |
| 4000            | 6,3      | 3,3      | 0,9      | 0,25     | 0,013               | $2,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $1,2 \cdot 10^{-6}$ | $2,1 \cdot 10^{-7}$  | $6,0 \cdot 10^{-13}$ |
| 5000            | 25,1     | 15,2     | 5,6      | 2,0      | 0,16                | 0,044               | 0,005               | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | $2,7 \cdot 10^{-5}$  | $9,8 \cdot 10^{-10}$ |
| 6000            | 56,8     | 40,8     | 19,2     | 8,1      | 1,1                 | 0,34                | 0,055               | 0,002               | $7,2 \cdot 10^{-4}$  | $1,4 \cdot 10^{-7}$  |
| 7000            | 82,0     | 70,3     | 43,4     | 22,2     | 4,2                 | 1,5                 | 0,32                | 0,023               | 0,008                | $5,1 \cdot 10^{-6}$  |
| 8000            | 93,0     | 87,8     | 69,8     | 45,3     | 11,5                | 4,7                 | 1,2                 | 0,11                | 0,046                | $7,7 \cdot 10^{-5}$  |
| 10 000          | 98,6     | 97,7     | 94,0     | 85,1     | 44,5                | 23,7                | 8,3                 | 2,1                 | 0,6                  | $3,6 \cdot 10^{-3}$  |
| 20 000          | 99,9     | 99,9     | 99,9     | 99,9     | 99,7                | 99,5                | 98,2                | 93,2                | 81,0                 | 10,6                 |

$$\frac{x_{\text{рез}}^2}{1-x_{\text{рез}}^2} = 3,16 \cdot 10^{-7} T^{3/4} e^{-\frac{V_{\text{эф}}}{kT}}, \quad (3)$$

а степени ионизации отдельных элементов формулой:

$$\frac{x_{\text{к}}}{1-x_{\text{к}}} \cdot \frac{x_{\text{рез}}}{1+x_{\text{рез}}} = 3,16 \cdot 10^{-7} T^{3/4} e^{-\frac{V_{\text{к}}}{kT}}. \quad (4)$$

Изменение эффективного ионизационного потенциала приводит к сдвигу равновесия, устанавливающегося при заданной температуре между концентрацией нейтральных атомов и ионов данного элемента. Если эффективный ионизационный потенциал ниже потенциала ионизации определяемого элемента, то последний остается меньше ионизованным, чем это следует из данных таблицы 5. В этих условиях концентрация нейтральных атомов будет относительно высока. Наоборот, при высоком эффективном ионизационном потенциале степень ионизации определяемого элемента резко увеличится, а концентрация нейтральных атомов соответственно снизится. Например, степень ионизации ванадия в чистых парах этого элемента при температуре 5000° К составляет 0,60%. В случае, если ванадий присутствует в виде небольшой примеси в парах калия, так что эффективный ионизационный потенциал смеси можно принять равным потенциалу ионизации калия ( $V_{\text{эф}} = 4,339$  эв), степень ионизации ванадия при этой же температуре уменьшится до 0,028%, а в парах углерода ( $V_{\text{эф}} = 11,256$  эв) увеличится до 41,8%. При изменении  $V_{\text{эф}}$  от 6 до 8 эв (такие различия обычно наблюдаются для сложных газовых смесей, образующихся при испарении руд и минералов в атмосфере воздуха) степень ионизации ванадия меняется от 0,5 до 4,2%. Таким образом, даже в источниках, в которых удается поддерживать постоянную температуру (например, печь Кинга, регулируемая электрическая дуга и т. д.), изменение состава нагреваемого газа приводит к значительному изменению степени ионизации элементов. В действительности в дуге с изменением эффективного ионизационного потенциала одновременно меняется и температура разряда, что еще больше усиливает влияние состава анализируемых веществ на концентрацию нейтральных и ионизованных атомов.

Эффективный ионизационный потенциал смеси, состоя-



щей из  $n$  компонент, определяется следующей формулой [135]:

$$V_{\text{эф}} = -kT \ln \left[ \frac{N_1}{N} (1-x_1) e^{-\frac{V_1}{kT}} + \frac{N_2}{N} (1-x_2) e^{-\frac{V_2}{kT}} + \dots + \frac{N_n}{N} (1-x_n) e^{-\frac{V_n}{kT}} \right]. \quad (5)$$

Вычисление  $V_{\text{эф}}$  по этой формуле удастся произвести только для наиболее простых случаев. Для сложных смесей эффективный ионизационный потенциал можно определить экспериментально, пользуясь соотношениями (3) и (4), для чего достаточно произвести измерение температуры разряда и степени ионизации одной из примесей.

Из формулы (5) следует, что величина  $V_{\text{эф}}$  определяется преимущественно концентрацией элемента с наименьшим ионизационным потенциалом. Поэтому при анализе природных образцов присутствие в них элементов с низким потенциалом ионизации, таких, как калий, натрий, рубидий, цезий и других, уже при небольших их содержаниях (0,1–0,3%) заметно влияет на степень ионизации примесей. Влияние элементов со средним потенциалом ионизации (7–8 эв) начинает проявляться при значительно более высоких концентрациях, порядка нескольких процентов, или когда они составляют основу анализируемой пробы. Это обстоятельство должно учитываться при выборе разбавителей, предназначенных для уравнивания состава проб и стабилизации условий возбуждения. Лучшее всего это достигается при разбавлении проб солями щелочных металлов, имеющих низкие потенциалы ионизации, что часто применяется на практике. При использовании других веществ стабилизация достигается только при многократном разбавлении. Подбором соответствующих разбавителей можно также воздействовать на процессы диссоциации молекул. Однако эти вопросы изучены еще сравнительно слабо.

Приведенные выше соотношения являются приближенными, так как получены при некоторых упрощающих предположениях и не учитывают неоднородности дугового разряда. Вместе с тем они позволяют судить о влиянии различных факторов на процессы диссоциации и ионизации в дуге, которые определяют концентрацию различных частиц, участвующих в излучении.

### Атомные спектры

Возбуждаемые в дуге атомные спектры принадлежат главным образом нейтральным и однократноионизованным атомам, и только в отдельных случаях появляются линии двукратноионизованных атомов.

Температура, осуществляемая в дуге, наиболее благоприятна для возбуждения спектра нейтральных атомов большинства элементов, который поэтому принято называть дуговым спектром. Для практики спектрального анализа также весьма важно, что эти спектры расположены большей частью в удобной для фотографической регистрации области. Как видно из данных, приведенных в приложении 2, только для 17 элементов (H, He, Ne, Ar, Kr, Xe, F, Cl, Br, J, N, O, S, P, C, Se, Hg) потенциалы ионизации выше 10 эв. Остальные элементы имеют более низкие ионизационные потенциалы. Соответственно энергия возбуждения спектральных линий этих элементов не превышает 10 эв\*, а для наиболее сильных линий—6–7 эв. Как известно, длины волн спектральных линий связаны с энергиями верхнего и нижнего уровней соотношением:

$$\lambda = \frac{ch}{E_2 - E_1}, \quad \text{где } c — \text{ скорость света, } h — \text{ постоянная}$$

Планка,  $E_1$  — энергия нижнего уровня,  $E_2$  — энергия верхнего уровня (энергия возбуждения). Если длина волны выражается в ангстремах, а энергия — в электрон-вольтах,

$$\text{то } \lambda = \frac{12395}{E_2 - E_1}. \quad \text{При энергии возбуждения}$$

$E_2$  до 6 эв разность  $E_2 - E_1$  также не может превышать этой величины, а спектральные линии будут располо-

жены в области длин волн более  $\lambda = \frac{12395}{6} = 2066 \text{ \AA}$ . Для примера на рисунке 13 приведена схема уровней энергии нейтрального атома цинка (потенциал ионизации 9,391 эв), из которой видно, что почти все его

\* За исключением линий, излучаемых при возбуждении двух электронов.



Таким образом, спектры нейтральных атомов большинства элементов, особенно наиболее интенсивные линии, расположены в основном в области выше 2000 Å, которая может быть получена с помощью обычных спектрографов (призмных или дифракционных) без применения ваку-

волн более  $\lambda = \frac{12395}{5,984} = 2071 \text{ \AA}$ , индия — 2143, лития — 2300, натрия — 2412, калия — 2857, рубидия — 2968, цезия — 3184  $\text{\AA}$ . Наиболее интенсивные линии последних трех элементов находятся в инфракрасной области.

Длины волн линий нейтральных атомов, приведенных в таблице, изменяются от  $584,331\text{\AA}$  для гелия до  $8521,10\text{\AA}$

ют ртуть, линия которой 2536,519 Å (потенциал возбуждения 4,88 эв) позволяет вести ее определение при весьма малых концентрациях, а также мышьяк, фосфор, селен и углерод. Линии остальных элементов появляются в упомянутой области спектра только при горении дуги в соответствующей атмосфере [108].

3-3



Таблица 6  
Наиболее чувствительные линии нейтральных и однократно-ионизованных атомов

| Атомный номер | Элемент | Спектр нейтрального атома |                            |                             | Спектр иона    |                            |                             |
|---------------|---------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|----------------------------|-----------------------------|
|               |         | длина волны, Å            | энергия нижнего уровня, эв | энергия верхнего уровня, эв | длина волны, Å | энергия нижнего уровня, эв | энергия верхнего уровня, эв |
| 1             | 2       | 3                         | 4                          | 5                           | 6              | 7                          | 8                           |
| 1             | H       | 1215,668                  | 0,00                       | 10,15                       |                |                            |                             |
| 2             | He      | 584,331                   | 0,00                       | 21,13                       | 303,781        | 0,00                       | 40,64                       |
| 3             | Li      | 6707,74                   | 0,00                       | 1,84                        | 199,282        | 0,00                       | 61,95                       |
| 4             | Be      | 2348,612                  | 0,00                       | 5,25                        | 3130,416       | 0,00                       | 3,94                        |
| 5             | B       | 2497,724                  | 0,00                       | 4,91                        | 1362,460       | 0,00                       | 9,06                        |
| 6             | C       | 1656,598                  | 0,01                       | 7,46                        | 1335,684       | 0,01                       | 9,25                        |
| 7             | N       | 1134,979                  | 0,00                       | 10,88                       | 1085,699       | 0,02                       | 11,39                       |
| 8             | O       | 1302,174                  | 0,00                       | 9,48                        | 834,462        | 0,00                       | 14,79                       |
| 9             | F       | 954,825                   | 0,00                       | 12,93                       | 606,81         | 0,00                       | 20,34                       |
| 10            | Ne      | 735,89                    | 0,00                       | 16,64                       | 460,725        | 0,00                       | 26,79                       |
| 11            | Na      | 5889,953                  | 0,00                       | 2,10                        | 372,069        | 0,00                       | 33,18                       |
| 12            | Mg      | 2852,120                  | 0,00                       | 4,33                        | 2795,523       | 0,00                       | 4,41                        |
| 13            | Al      | 3961,523                  | 0,01                       | 3,13                        | 1670,81        | 0,00                       | 7,39                        |
| 14            | Si      | 2516,109                  | 0,03                       | 4,93                        | 1816,94        | 0,04                       | 6,83                        |
| 15            | P       | 1774,942                  | 0,00                       | 6,96                        | 1542,321       | 0,06                       | 8,06                        |
| 16            | S       | 1807,31                   | 0,00                       | 6,83                        | 1259,53        | 0,00                       | 9,80                        |
| 17            | Cl      | 1347,2                    | 0,00                       | 9,16                        | 1071,05        | 0,00                       | 11,53                       |
| 18            | Ar      | 1048,218                  | 0,00                       | 11,78                       | 919,78         | 0,00                       | 13,42                       |
| 19            | K       | 7664,907                  | 0,00                       | 1,61                        | 600,75         | 0,00                       | 20,55                       |
| 20            | Ca      | 4226,728                  | 0,00                       | 2,92                        | 3933,664       | 0,00                       | 3,14                        |
| 21            | Sc      | 3911,810                  | 0,02                       | 3,18                        | 3613,836       | 0,02                       | 3,44                        |
| 22            | Ti      | 4981,732                  | 0,84                       | 3,32                        | 3349,399       | 0,05                       | 3,73                        |
| 23            | V       | 4379,238                  | 0,30                       | 3,12                        | 3093,108       | 0,39                       | 4,38                        |
| 24            | Cr      | 4254,346                  | 0,00                       | 2,90                        | 2835,63        | 1,54                       | 5,89                        |
| 25            | Mn      | 4030,755                  | 0,00                       | 3,06                        | 2576,107       | 0,00                       | 4,79                        |
| 26            | Fe      | 3581,195                  | 0,86                       | 4,30                        | 2382,034       | 0,00                       | 5,18                        |
| 27            | Co      | 3453,514                  | 0,43                       | 4,00                        | 2286,165       | 0,41                       | 5,81                        |
| 28            | Ni      | 3414,765                  | 0,03                       | 3,64                        | 2216,479       | 1,04                       | 6,60                        |
| 29            | Cu      | 3247,540                  | 0,00                       | 3,80                        | 2135,976       | 2,71                       | 8,48                        |
| 30            | Zn      | 2138,56                   | 0,00                       | 5,77                        | 2025,512       | 0,00                       | 6,09                        |
| 31            | Ga      | 4172,048                  | 0,10                       | 3,06                        | 1414,44        | 0,00                       | 8,73                        |
| 32            | Ge      | 2651,184                  | 0,17                       | 4,83                        | 1649,20        | 0,22                       | 7,70                        |
| 33            | As      | 1890,42                   | 0,00                       | 6,53                        | 1266,36        | 0,31                       | 10,06                       |
| 34            | Se      | 1960,901                  | 0,00                       | 6,30                        | 1192,29        | 0,00                       | 10,35                       |
| 35            | Br      | 1488,6                    | 0,00                       | 8,29                        | 1015,54        | 0,00                       | 12,16                       |
| 36            | Kr      | 1235,819                  | 0,00                       | 9,99                        | 917,434        | 0,00                       | 13,46                       |
| 37            | Rb      | 7800,227                  | 0,00                       | 1,58                        | 741,43         | 0,00                       | 16,65                       |
| 38            | Sr      | 4607,331                  | 0,00                       | 2,68                        | 4077,714       | 0,00                       | 3,03                        |
| 39            | Y       | 4102,38                   | 0,07                       | 3,07                        | 3710,30        | 0,18                       | 3,51                        |

Продолжение табл. 6

| 1  | 2  | 3        | 4    | 5    | 6        | 7    | 8     |
|----|----|----------|------|------|----------|------|-------|
| 40 | Zr | 3601,19  | 0,15 | 3,58 | 3391,96  | 0,16 | 3,80  |
| 41 | Nb | 4058,933 | 0,13 | 3,17 | 3094,172 | 0,51 | 4,50  |
| 42 | Mo | 3798,259 | 0,00 | 3,25 | 2816,154 | 1,66 | 6,04  |
| 44 | Ru | 3498,942 | 0,00 | 3,53 | 2402,72  | 1,13 | 6,27  |
| 45 | Rh | 3434,893 | 0,00 | 3,59 | 2334,77  | 2,08 | 7,37  |
| 46 | Pd | 3404,60  | 0,81 | 4,44 | 2296,53  | 3,10 | 8,47  |
| 47 | Ag | 3280,682 | 0,00 | 9,76 | 2246,41  | 4,83 | 10,33 |
| 48 | Cd | 2288,02  | 0,00 | 5,39 | 2144,38  | 0,00 | 5,76  |
| 49 | In | 4511,310 | 0,27 | 3,01 | 1586,4   | 0,00 | 7,78  |
| 50 | Sn | 3175,046 | 0,42 | 4,31 | 2151,48  | 0,00 | 5,73  |
| 51 | Sb | 2068,38  | 0,00 | 5,97 | 1606,98  | 0,70 | 8,38  |
| 52 | Te | 2142,75  | 0,00 | 5,76 | —        | —    | —     |
| 53 | J  | —        | —    | —    | 1233,97  | 0,00 | 10,00 |
| 54 | Xe | 1469,62  | 0,00 | 8,40 | 1100,42  | 0,00 | 11,22 |
| 55 | Cs | 8521,10  | 0,00 | 1,45 | 926,75   | 0,00 | 13,32 |
| 56 | Ba | 5535,484 | 0,00 | 2,23 | 4554,033 | 0,00 | 2,71  |
| 57 | La | 6249,92  | 0,51 | 2,48 | 3949,10  | 0,40 | 3,53  |
| 58 | Ce | —        | —    | —    | 4186,599 | 0,86 | 3,80  |
| 59 | Pr | —        | —    | —    | 4179,422 | 0,20 | 3,16  |
| 60 | Nd | —        | —    | —    | 4303,57  | 0,00 | 2,87  |
| 62 | Sm | 4296,743 | 0,50 | 3,37 | 3568,271 | 0,48 | 3,94  |
| 63 | Eu | 4594,03  | 0,00 | 2,69 | 4205,05  | 0,00 | 2,93  |
| 64 | Gd | 4225,850 | 0,21 | 3,13 | 3768,39  | 0,08 | 3,35  |
| 65 | Tb | 4326,47  | —    | —    | 3509,17  | —    | —     |
| 66 | Dy | 4211,75  | —    | —    | 3531,70  | 0,00 | 3,49  |
| 67 | Ho | 4103,84  | —    | —    | 3456,00  | —    | —     |
| 68 | Er | 4007,97  | —    | —    | 3372,76  | 0,00 | 3,66  |
| 69 | Tu | 4094,19  | 0,00 | 3,01 | 3131,257 | —    | —     |
| 70 | Yb | 3987,98  | 0,00 | 3,09 | 3694,19  | 0,00 | 3,34  |
| 71 | Lu | 3281,75  | 0,25 | 4,01 | 2615,42  | 0,00 | 4,72  |
| 72 | Hf | 2866,373 | 0,00 | 4,31 | 2641,406 | 1,03 | 5,70  |
| 73 | Ta | 2714,674 | 0,00 | 4,55 | 2685,11  | 0,51 | 5,10  |
| 74 | W  | 4008,753 | 0,36 | 3,44 | 2204,48  | 0,76 | 6,35  |
| 75 | Re | 3460,465 | 0,00 | 3,57 | 2275,25  | 0,00 | 5,42  |
| 76 | Os | 2909,06  | 0,00 | 4,24 | —        | —    | —     |
| 77 | Ir | 3220,78  | 0,35 | 4,18 | —        | —    | —     |
| 78 | Pt | 2659,45  | 0,00 | 4,64 | 1777,09  | 0,59 | 7,54  |
| 79 | Au | 2427,95  | 0,00 | 5,08 | 1740,47  | 1,86 | 8,95  |
| 80 | Hg | 1849,57  | 0,00 | 6,67 | 1649,96  | 0,00 | 7,48  |
| 81 | Tl | 5350,527 | 0,96 | 3,27 | 1908,64  | 0,00 | 6,47  |
| 82 | Pb | 4057,812 | 1,31 | 4,36 | 1726,75  | 0,00 | 7,15  |
| 83 | Bi | 3067,712 | 0,00 | 4,02 | 1902,41  | 2,10 | 8,59  |
| 86 | Rn | 1786,07  | 0,00 | 6,91 | —        | —    | —     |
| 88 | Ra | 4825,91  | 0,00 | 2,56 | 3814,42  | 0,00 | 3,24  |
| 90 | Th | —        | —    | —    | 4019,13  | 0,00 | 3,07  |
| 92 | U  | —        | —    | —    | 3932,026 | —    | 3,18  |

значительно смещены по сравнению с линиями нейтральных атомов в коротковолновую область спектра и характеризуются более высокими энергиями возбуждения.

Спектры различных элементов значительно отличаются по своей сложности. Наиболее простыми являются спектры атомов водорода, щелочных элементов и щелочноподобных ионов Ca II, Sr II, Ba II и других, имеющих по одному оптическому электрону. Самые сложные спектры излучают элементы группы редких земель, урана, тория, состоящие из многочисленных сравнительно слабых линий. В настоящее время накоплен большой фактический материал по спектрам всех элементов. Составлены таблицы, включающие несколько сотен тысяч спектральных линий.

Возбуждаемые в дуге спектральные линии имеют различную форму и ширину, обусловленные свойствами излучающего атома и внешними условиями. Естественная ширина линий, согласно классической теории, не зависит

от длины волны и составляет  $0,000119 \text{ \AA}$ , что для многих линий совпадает с экспериментальными данными. Для некоторых линий естественная ширина существенно отличается от указанной, что находит объяснение в квантовой теории. Для отдельных линий (при наличии автоионизации) она может достигать нескольких ангстрем. Однако в большинстве случаев естественная ширина линий намного меньше, чем уширение, вызываемое в плазме дуги взаимодействием излучающего атома с электронами, ионами и нейтральными частицами и эффектом Доплера.

В результате теплового движения излучающих частиц все спектральные линии испытывают доплеровское уширение. Это уширение прямо пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры и обратно пропорционально корню квадратному из массы излучающих ча-

стиц и выражается формулой  $\Delta\lambda = 7,18 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{A}}$ .

Поэтому оно будет особенно велико для легких атомов. Характерным для доплеровского уширения является его независимость от индивидуальных свойств спектральных линий.

В таблице 7 приведены величины доплеровского уширения для атомов различных элементов при температуре  $6000^\circ\text{K}$ .

Таблица 7

Полуширина спектральных линий некоторых элементов, обусловленная эффектом Доплера

| Элемент  | Атомный вес | Доплеровское уширение, $\text{\AA}$ |                              |
|----------|-------------|-------------------------------------|------------------------------|
|          |             | $\lambda = 5000 \text{ \AA}$        | $\lambda = 2500 \text{ \AA}$ |
| Водород  | 1,0         | 0,28                                | 0,14                         |
| Гелий    | 4,0         | 0,14                                | 0,07                         |
| Углерод  | 12,0        | 0,08                                | 0,04                         |
| Германий | 72,6        | 0,03                                | 0,015                        |
| Висмут   | 209,0       | 0,02                                | 0,01                         |

Как видно из данных, приведенных в таблице, при температуре дугового разряда для большинства элементов доплеровское уширение не превышает  $0,1 \text{ \AA}$  и поэтому на спектрограммах (спектрограф средней дисперсии) обычно не наблюдается. В то же время доплеровское уширение значительно больше естественной ширины линий.

Наибольшее влияние на ширину спектральных линий в дуге оказывает взаимодействие излучающих атомов с заряженными и нейтральными частицами. Уширение, обусловленное заряженными частицами, особенно сильно для линий водорода и водородоподобных термов, характеризующихся линейным штарк-эффектом. В таблице 8 приведены постоянные штарк-эффекта и полуширина ряда линий лития в электрической дуге [96].

Таблица 8

Уширение за счет эффекта Штарка для линий лития

| Линия      | Постоянная штарк-эффекта | Полуширина, $\text{\AA}$ |
|------------|--------------------------|--------------------------|
| Li 4602,99 | 0,0369                   | 3,56                     |
| Li 4132,29 | 0,0678                   | 6,95                     |
| Li 3915,0  | 0,1076                   | 10,05                    |

В практике спектрального анализа при переходе от одной основы к другой происходит изменение концентрации заряженных частиц в плазме дуги, вследствие чего ширина линий, обладающих линейным штарк-эффектом, значительно меняется. Во многих случаях это становится заметным уже при работе на спектрографах средней дис-



персии. На рисунке 14 приведены контуры спектральных линий таллия  $2918,32 \text{ \AA}$  ( $6p^1 2P_{3/2}^{\circ} - 7d^1 2D_{5/2}$ ) и  $2921,52 \text{ \AA}$  ( $6p^1 2P_{3/2}^{\circ} - 7d^1 2D_{3/2}$ ) в спектрах проб на основе угольного порошка и хлористого калия, полученных на спектрографе ИСП-28.

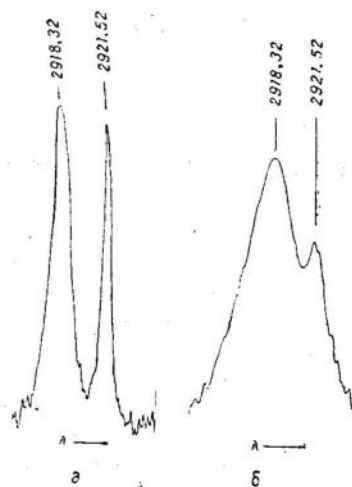


Рис. 14. Регистрограммы линий таллия  $2918,32$  и  $2921,52 \text{ \AA}$ . а — основа угольный порошок; б — основа KCl.

с линейным. Кроме того, они испытывают смещение. Уширение, вызванное столкновением с нейтральными частицами постороннего газа (уширение Лорентца) в электрической дуге, для многих линий сопоставимо с уширением, обусловленным квадратичным эффектом Штарка, но для разных линий, в зависимости от величины констант взаимодействия, может преобладать тот или другой эффект. Например, полуширина линий натрия  $5889,953$ ;

$6160,747$  и таллия  $5350,527 \text{ \AA}$ , обладающих малым значением постоянной Штарка ( $10^{-6} - 10^{-5}$ ), в дуге постоянного тока обусловлена действием эффекта Доплера и соударениями с нейтральными частицами (табл. 9). Эффект Штарка для этих линий незначителен.

Из рисунка видно, что в присутствии больших количеств легкоионизируемого калия в разряде указанные линии сильно уширяются. В то же время другие линии, соответствующие переходу между уровнями, для которых линейный эффект Штарка практически отсутствует, например линия Tl  $3229,75 \text{ \AA}$  ( $6p^1 2P_{3/2}^{\circ} - 8s^1 2S_{1/2}$ ), остаются одинаково четкими в обоих случаях.

Для большинства спектральных линий имеет место квадратичный эффект Штарка. Линии с квадратичным штарк-эффектом уширяются значительно меньше, чем

Таблица 9

Полуширина линий таллия и натрия в электрической дуге [96]

| Элемент | Длина волны<br>линий, $\text{\AA}$ | Полуширина, $\text{\AA}$        |                                  |                   |
|---------|------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|
|         |                                    | доплеров-<br>ское ушире-<br>ние | лорентцов-<br>ское ушире-<br>ние | штарк-эф-<br>фект |
| Tl      | 5350,527                           | 0,012                           | 0,032                            | 0,007             |
| Na      | 5889,953                           | 0,038                           | 0,042                            | 0,009             |
| Na      | 6160,747                           | 0,039                           | 0,077                            | 0,012             |
| Na      | 8194,824                           | 0,052                           | 0,043                            | 0,122             |

Наоборот, для линии натрия  $8194,824 \text{ \AA}$  (постоянная Штарка  $2 \cdot 10^{-4}$ ) уширение, обусловленное взаимодействием с заряженными частицами, играет основную роль.

Резонансное уширение, обусловленное столкновением одинаковых атомов, пропорционально их концентрации, и для случая, когда данный элемент присутствует в испаряемой пробе в виде небольшой примеси, этим эффектом можно пренебречь.

Уширение спектральных линий, имеющее место в электрической дуге, особенно сказывается при работе на спектрографах большой дисперсии и во многих случаях ограничивает эффективность использования этих приборов.

Многие спектральные линии обладают сложной сверхтонкой структурой и состоят из ряда компонент, число которых определяется ядерным спином  $I$  и внутренним квантовым числом  $J$ . Если  $J < I$ , то число компонент равно  $2J + 1$ , при  $I < J$  оно равно  $2I + 1$ . Так, линия рения

$4889,14 \text{ \AA}$  ( $I = 5/2$ ;  $J = 7/2$ ) состоит из шести компонент, которые при съемке спектров на дифракционном спектро-

графе большой дисперсии ( $1 \text{ \AA/мм}$ ) полностью разрешаются (рис. 15). При дальнейшем увеличении дисперсии можно заметить, что каждая из этих составляющих разделяется на две линии, что связано с наличием у рения двух изотопов —  $\text{Re}^{185}$  и  $\text{Re}^{187}$ .

На рисунке 16 дано схематическое изображение структуры указанной линии. Расстояния между компонентами приведены в ангстремах. Длина штрихов пропорциональна интенсивности компонент. Линии, принадлежащие спектру изотопа  $\text{Re}^{185}$ , обозначены пунктиром.



Значительное расщепление спектральных линий, которое уже отчетливо сказывается при дисперсии 2 Å/мм, отмечается также у висмута, гольмия, празеодима, тербия и других элементов. При работе на спектрографах средней дисперсии сверхтонкая структура линий не разрешается и практически не сказывается на их форме.

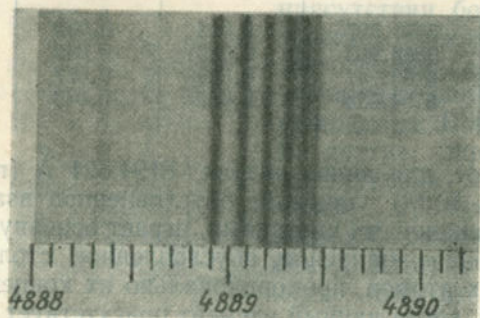


Рис. 15. Фотография линии рения 4889,14 Å. (Спектрограф ДФС-3, дисперсия 1 Å/мм).

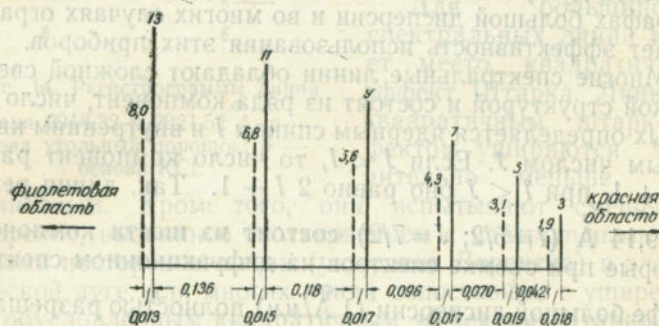


Рис. 16. Схематическое изображение линии рения 4889,14 Å.

#### Интенсивность спектральных линий

Интенсивность спектральных линий прежде всего определяется потенциалом возбуждения данной линии и вероятностью соответствующего квантового перехода. Потенциалы возбуждения линий обычно не превышают потен-

циала ионизации элемента и колеблются от 1,39 эв для линии цезия 8943,50 Å до 23—24 эв для некоторых линий гелия. Самые низкие энергии возбуждения наблюдаются для линий щелочных элементов, имеющих один валентный электрон. По мере заполнения внешней электронной оболочки и увеличения потенциала ионизации растут также энергии возбуждения спектральных линий элементов, которые достигают максимальной величины для инертных газов. Для элементов, имеющих одинаковое число внешних электронов, потенциал возбуждения линий уменьшается с увеличением атомного номера элемента. Например, потенциалы возбуждения самых интенсивных линий щелочных элементов изменяются от 1,84 эв для лития до 1,39 эв для цезия и щелочноземельных элементов от 5,28 эв для бериллия до 2,24 эв для бария.

При термическом возбуждении, осуществляемом в дуге, концентрация частиц, находящихся на данном возбужденном уровне (заселенность уровня), определяется формулой

$$N_m = \frac{N_0 g_m}{\sigma_0} \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (6)$$

Интенсивность спектральной линии, соответствующей спонтанному переходу возбужденного атома или иона с уровня  $m$  на уровень  $n$ , равна

$$I_{mn} = h \nu_{mn} \cdot A_{mn} \frac{g_m N_0}{\sigma_0} \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (7)$$

где  $h \nu_{mn}$  — энергия кванта,

$A_{mn}$  — вероятность перехода,

$g_m$  — статистический вес возбужденного уровня,

$N_0$  — число нейтральных атомов или ионов, для нейтральных атомов  $N_0 = N(1-x)$ , для ионов  $N_0 = Nx$ ,

$N$  — общее число частиц данного элемента,

$\sigma_0$  — сумма  $\sum g_m e^{-\frac{E_m}{kT}}$ , взятая по всем энергетическим состояниям атома,

$E_m$  — энергия возбужденного уровня,

$k$  — постоянная Больцмана,

$T$  — абсолютная температура.

Соотношение (6) показывает, что заселенность уровней быстро уменьшается с повышением их энергии и максимальна для наиболее низких уровней. Как видно из данных таблицы 10, при повышении энергии на 1 эв концентрация находящихся на данном уровне частиц при температуре дуги уменьшается приблизительно в 10 раз\*.

Таблица 10  
Относительная заселенность различных энергетических уровней  
( $T = 5000^\circ\text{K}$ )

| $E_{эв}$   | 1                    | 2                    | 3                    | 4                    | 5                    | 10                    |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| $N_m/N'_0$ | $0,98 \cdot 10^{-1}$ | $0,96 \cdot 10^{-2}$ | $0,95 \cdot 10^{-3}$ | $0,93 \cdot 10^{-4}$ | $0,91 \cdot 10^{-5}$ | $0,84 \cdot 10^{-10}$ |

$N'_0$  — число частиц, находящихся при данной температуре в нормальном состоянии.

Так, энергия уровня  $2p^1 2P$ , с которого излучается наиболее интенсивная линия лития  $6707,74 \text{ \AA}$ , на 1,98 эв ниже энергии уровня  $3p^1 2P$ , являющегося исходным для линии лития  $3232,61 \text{ \AA}$ , и заселенность последнего уровня при температуре  $5000^\circ$  приблизительно в сто раз меньше. Это близко к соотношению интенсивностей названных линий в излучении электрической дуги.

Однако соотношение интенсивностей спектральных линий будет определяться приведенными данными только при одинаковых вероятностях перехода. В действительности вероятности перехода для различных линий могут колебаться в весьма широких пределах, что видно из таблицы 11, где приведены данные для некоторых линий [1, 65].

Для большинства линий вероятности перехода близки по порядку величины и приближаются к  $10^8 \text{ сек}^{-1}$ . В то же время имеются линии, для которых вероятности перехода значительно меньше. Это особенно относится к интеркомбинационным линиям и другим линиям с метастабильных уровней, для которых излучение ограничено правилами отбора. В результате этого некоторые линии, имеющие низкий потенциал возбуждения, оказываются слабее, чем линии, излучаемые с более высоких уровней. Так, линия

Таблица 11

Вероятности перехода для некоторых  
аналитических линий

| Элемент | Длина волны,<br>линии, $\text{\AA}$ | Вероятность пере-<br>хода, $\text{сек}^{-1}$ |
|---------|-------------------------------------|----------------------------------------------|
| Ba      | 5535,484 I                          | $14 \cdot 10^7$                              |
|         | 4554,033 II                         | $11 \cdot 10^7$                              |
|         | 4934,086 II                         | $9 \cdot 10^7$                               |
| Be      | 2348,612 I                          | $73 \cdot 10^7$                              |
|         | 3130,416 II                         | $11 \cdot 10^7$                              |
| Ca      | 3179,332 II                         | $36 \cdot 10^7$                              |
|         | 4226,728 I                          | $20 \cdot 10^7$                              |
|         | 6572,781 I                          | $5 \cdot 10^3$                               |
| Cd      | 2288,018 I                          | $5 \cdot 10^8$                               |
|         | 3261,050 I                          | $46 \cdot 10^4$                              |
| Co      | 3453,514 I                          | $12 \cdot 10^7$                              |
| Cu      | 3247,540 I                          | $10 \cdot 10^7$                              |
|         | 5218,202 I                          | $8 \cdot 10^7$                               |
| Eu      | 4205,05 II                          | $20 \cdot 10^7$                              |
| Hg      | 1848,88 I                           | $8 \cdot 10^8$                               |
|         | 2536,519 I                          | $11 \cdot 10^6$                              |
| K       | 7664,907 I                          | $37 \cdot 10^6$                              |
|         | 4044,145 I                          | $19 \cdot 10^5$                              |
|         | 3446,38 I                           | $4 \cdot 10^5$                               |
| Li      | 6707,74 I                           | $35 \cdot 10^6$                              |
| Mg      | 2852,120 I                          | $46 \cdot 10^7$                              |
|         | 2802,698 II                         | $26 \cdot 10^7$                              |
|         | 4571,096 I                          | 260                                          |
| Na      | 5889,953 I                          | $62 \cdot 10^6$                              |
|         | 3302,34 I                           | $29 \cdot 10^5$                              |
| Ni      | 3414,765 I                          | $9 \cdot 10^7$                               |
| Si      | 2881,595 I                          | $9 \cdot 10^7$                               |
|         | 3905,527 I                          | $23 \cdot 10^6$                              |
| Sr      | 4607,331 I                          | $19 \cdot 10^7$                              |
|         | 4077,714 II                         | $13 \cdot 10^7$                              |
|         | 4215,524 II                         | $12 \cdot 10^7$                              |
| Zn      | 2139,56 I                           | $6 \cdot 10^8$                               |
|         | 4810,534 I                          | $6 \cdot 10^7$                               |
|         | 3075,901 I                          | $3 \cdot 10^4$                               |

\* Для уровней с одинаковым статистическим весом.



$\text{Cd } 3261,050 \text{ \AA}$  (потенциал возбуждения  $3,78 \text{ эв}$ ) значительно слабее линии  $\text{Cd } 2288,018 \text{ \AA}$  (потенциал возбуждения  $5,39 \text{ эв}$ ), так как она соответствует интеркомбинационному переходу  $5p^1 \ ^3P_1 \rightarrow 5s^2 \ ^1S_0$  и имеет малую вероятность перехода. То же самое относится к линиям цинка  $3075,901$  и ртути  $2536,519 \text{ \AA}$ . Еще более ослабленными оказываются линии кальция  $6572,781 \text{ \AA}$  (вероятность перехода  $5 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ ) и магния  $4571,096 \text{ \AA}$  (вероятность перехода  $2,6 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$ ), для которых правило запрета интеркомбинаций выполняется более строго. В частности, линия магния  $4571,096 \text{ \AA}$  появляется только в спектре соединений магния, хотя ее энергия возбуждения равна всего  $2,70 \text{ эв}$ .

Кроме потенциала возбуждения и вероятностей перехода, интенсивность линий, как видно из формулы (7), зависит от статистических весов соответствующих уровней, которые связаны с внутренним квантовым числом  $J$  соотношением  $g = 2J + 1$ . Хотя статистические веса различных уровней изменяются сравнительно мало, ими в основном определяется соотношение интенсивностей линий внутри мультиплета, особенно для линий с одинаковыми энергиями возбуждения. Так, из двух линий натрия  $5889,953$  и  $5895,923 \text{ \AA}$ , имеющих одинаковую вероятность перехода, первая линия вдвое сильнее, что соответствует отношению статистических весов их верхних уровней.

Таким образом, самыми интенсивными в спектре элемента являются те из линий с низкими потенциалами возбуждения, которые имеют наибольшую вероятность перехода и большой статистический вес верхнего уровня.

Для некоторых элементов с малолинейчатыми спектрами выделяется небольшое число очень интенсивных линий с низким потенциалом возбуждения, где концентрируется значительная доля энергии излучения. Сюда относятся щелочные, щелочноземельные металлы, медь, серебро, алюминий, индий, галлий и другие, имеющие по 2—3 линии, интенсивность которых намного превосходит интенсивность других линий этих элементов. Для элементов со сложными спектрами энергия излучения распределяется по многим спектральным линиям малой интенсивности. Особенно это характерно для урана, тория, церия, неоди-

ма, празеодима, самария и других, которые имеют большое число термов с близкими энергиями и высокой мультиплетностью. Спектры этих элементов состоят из многих тысяч относительно слабых линий.

Из формулы (7) видно, что интенсивность спектральных линий при термическом возбуждении, кроме свойств самого излучающего атома, зависит от температуры и концентрации частиц данного сорта. С повышением темпера-

туры разряда множитель  $e^{-\frac{E}{kT}}$  быстро увеличивается, что приводит к росту интенсивности спектральных линий. Одновременно происходит увеличение степени ионизации  $x$  и уменьшение числа нейтральных атомов  $N(1-x)$ . Поэтому интенсивность линий нейтрального атома с ростом температуры вначале увеличивается, при некоторой величине температуры достигает максимума, а затем начинает уменьшаться (рис. 17). Положение максимума зависит от

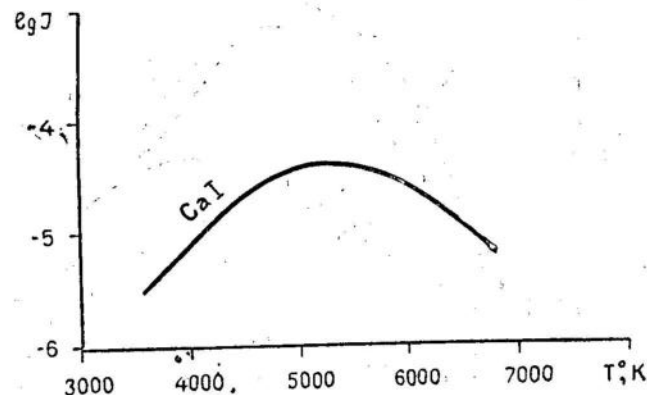


Рис. 17. Изменение интенсивности линии кальция с температурой [35].

энергии возбуждения линии, ионизационного потенциала элемента и состава газовой смеси [35, 136].

При спектральном анализе наибольшее влияние на интенсивность спектральных линий оказывает состав анализируемых веществ, который определяет температуру дуги и степень ионизации элементов. Максимум интенсивности линий элементов с низкими потенциалами ионизации — цезия, рубидия, калия, натрия, лития, индия, таллия, гал-

лия — достигается в низкотемпературной дуге, получаемой при введении в разряд солей щелочных элементов, или в кислородно-ацетиленовом пламени. При увеличении потенциала ионизации элементов, составляющих основу испаряемой пробы, интенсивность таких линий будет уменьшаться. На рисунке 18 показано изменение интенсивности линии рубидия в зависимости от потенциала ионизации основы. Интенсивность измерена по спектрограммам, полученным при испарении навесок пробы в 25 мг, приготовленных на различных основах, в которые исследуемый элемент вводился в виде небольшой примеси. Из графика видно, что интенсивность указанной линии быстро уменьшается при переходе от основы с низким потенциалом ионизации к основе с высоким ионизационным потенциалом.

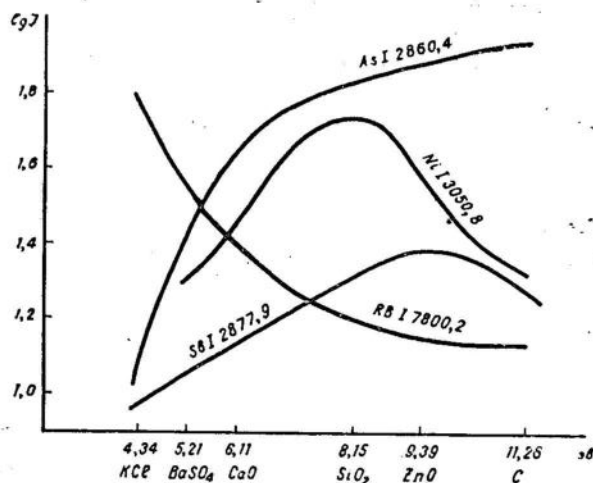


Рис. 18. Изменение интенсивности линий рубидия, мышьяка, сурьмы и никеля.

Линии ионов названных элементов в дуге не появляются, так как имеют высокие энергии возбуждения, что связано с большой прочностью однократноионизованных атомов, образующих, в случае щелочных элементов, замкнутую электронную оболочку типа инертных газов (табл. 12). Это приводит к тому, что, несмотря на высокую степень ионизации, их определение возможно только по линиям нейтральных атомов. Поэтому при определении элементов

этой группы добавление к анализируемым пробам легкоионизируемых веществ (калия, натрия и др.) приводит к повышению интенсивности аналитических линий, принадлежащих нейтральным атомам, что благоприятно сказывается на повышении чувствительности анализа. Кроме того, достигаемая при этом стабилизация температуры позволяет повысить точность определений.

Таблица 12

Свойства элементов и ход изменения интенсивности спектральных линий в дуге

| Элемент | Нейтральный атом                                      |                         | Однократноионизованный атом                           |                         | Ход изменения интенсивности линий в дуге                                                                                   |
|---------|-------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|         | энергия возбуждения наиболее чувствительной линии, эв | потенциал ионизации, эв | энергия возбуждения наиболее чувствительной линии, эв | потенциал ионизации, эв |                                                                                                                            |
| Rb      | 1,58                                                  | 4,176                   | 16,65                                                 | 27,5                    | Интенсивность аналитических линий уменьшается с повышением потенциала ионизации основы                                     |
| K       | 1,61                                                  | 4,339                   | 20,55                                                 | 31,81                   |                                                                                                                            |
| Li      | 1,84                                                  | 5,390                   | 61,95                                                 | 75,619                  |                                                                                                                            |
| Zn      | 5,77                                                  | 9,391                   | 6,09                                                  | 17,96                   | Интенсивность аналитических линий увеличивается с повышением потенциала ионизации основы                                   |
| As      | 6,53                                                  | 9,81                    | 10,06                                                 | 18,63                   |                                                                                                                            |
| P       | 7,14                                                  | 10,484                  | 8,06                                                  | 19,72                   |                                                                                                                            |
| Ba      | 2,23                                                  | 5,210                   | 2,71                                                  | 10,001                  | Интенсивность аналитических линий нейтральных атомов и ионов при изменении потенциала ионизации основы меняется по-разному |
| La      | 2,48                                                  | 5,61                    | 3,53                                                  | 11,43                   |                                                                                                                            |
| Ti      | 3,32                                                  | 6,82                    | 3,73                                                  | 13,57                   |                                                                                                                            |

Интенсивность линий элементов с высокими потенциалами ионизации — селена, мышьяка, ртути, мода, фосфора, углерода и других повышается с увеличением температуры дуги. Степень ионизации этих элементов в дуге незначительна и изменение интенсивности линий определяется в основном множителем  $e^{-\frac{E}{kT}}$  в формуле (7). Максимум интенсивности этих линий имеет место при темпе-

ратуре, близкой к температуре чистой угольной дуги. При спектральном анализе руд и минералов температура разряда значительно ниже. Поэтому наиболее благоприятные условия для возбуждения спектров элементов этой группы достигаются в атмосфере некоторых газов (аргона, гелия), где температура дуги повышается. По мере понижения потенциала ионизации элементов и энергии возбуждения спектральных линий максимум их интенсивности смещается в сторону более низких температур (рис. 18). Для таких элементов, как германий, кобальт, никель, вольфрам, кремний, рений, серебро и другие, условия, осуществляемые в дуге при испарении природных образцов, в большинстве случаев близки к оптимальным. В спектре этих элементов имеются также линии, принадлежащие однократноионизованным атомам (так называемые искровые линии), однако они большей частью слабые и для анализа используются редко.

Элементы с низкими значениями ионизационных потенциалов и легковозбудимыми линиями ионов — Ba, Sr, Ca, U, Th, Hf, Ta, редкие земли, Y, Sc, Nb, Cr, V, Ti, Zr, Mn, Mg и другие — дают при дуговом возбуждении интенсивный ионный спектр. Для определения этих элементов используются как дуговые, так и искровые линии, причем во многих случаях последние более чувствительны. При изменении состава проб в спектре этих элементов можно одновременно наблюдать линии как с убывающей, так и с возрастающей интенсивностью.

Таким образом, для различных групп элементов интенсивность спектральных линий в дуге по-разному изменяется с изменением температуры и эффективного ионизационного потенциала, что должно учитываться при выборе условий анализа. Изменением температуры дуги в нужном направлении путем разбавления проб определенными веществами или изменением состава окружающей газовой среды можно создать условия, благоприятные для возбуждения спектральных линий тех или иных элементов, и обеспечить наиболее высокую чувствительность и точность определений.

На интенсивность спектральных линий существенное влияние также оказывает явление самопоглощения. Оно обусловлено тем, что излучение атомов, находящихся во внутренних частях источника света, частично поглощается атомами этого же элемента при прохождении через га-

зовое облако разряда. Поглощенная энергия только в незначительной мере вновь излучается, а в основном теряется в результате безизлучательных переходов. Вследствие этого интенсивность линий, регистрируемая спектральным прибором, растет медленнее, чем концентрация элемента в светящемся облаке дуги.

В общем виде зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации выражается известной формулой:

$$I = aC^b,$$

где  $C$  — концентрация элемента в пробе,\*

$b$  — коэффициент, характеризующий самопоглощение линий.

В отсутствие самопоглощения коэффициент  $b$  равен 1. С увеличением концентрации элемента наблюдается постепенное его уменьшение, что приводит к уменьшению наклона кривой роста (рис. 19). Наиболее сильно погло-

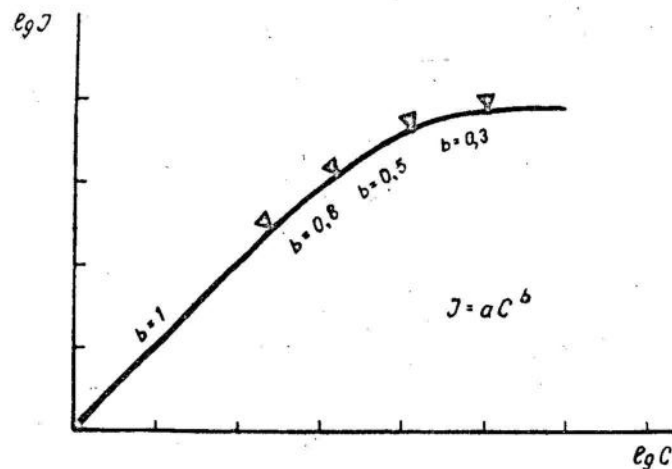


Рис. 19. Кривая роста [35].

щаются линии, нижний уровень которых является основным, так как концентрация атомов, находящихся в нор-

\* Содержание элемента в пробе принимается пропорциональным концентрации его атомов в облаке дуги, что в большинстве случаев приближенно соответствует действительности [35, 114].



мальном состоянии, велика по сравнению с концентрацией возбужденных атомов, особенно в периферических холодных частях разряда. Для других линий самопоглощение быстро уменьшается с увеличением энергии их нижних уровней. На рисунке 20 приведены кривые роста линий цинка 2138,56 Å (нижний уровень основной), 4810,534 Å (энергия нижнего уровня 4,06 эв) и 6362,347 Å (энергия нижнего уровня 5,77 эв). Как видно из рисунка,

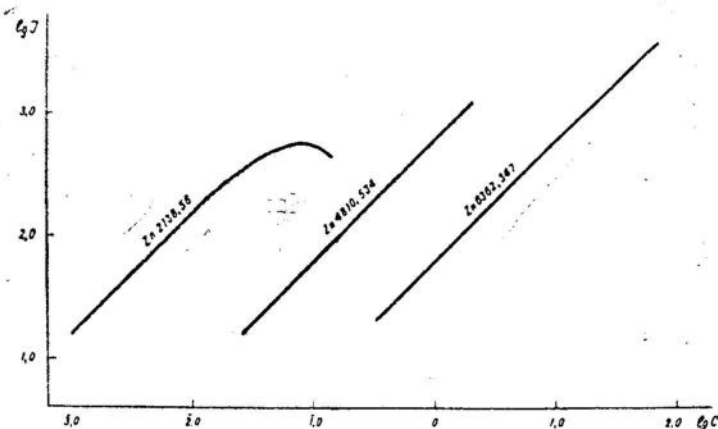


Рис. 20. Зависимость интенсивности линий цинка от его концентрации в пробе.

самопоглощение первой из указанных линий сильно скажется уже при содержании цинка менее 0,1%, в то время как линия 6362,347 Å практически свободна от самопоглощения при любых концентрациях этого элемента в пробе. Из линий с одинаковым нижним уровнем сильнее подвергаются самопоглощению те, которые имеют большую вероятность перехода, что видно на примере линий кадмия 3261,050 и 2288,018 Å, первая из которых соответствует переходу с метастабильного уровня (рис. 21).

Явление самопоглощения приводит также к изменению формы и ширины спектральных линий, в результате того, что края линий поглощаются в меньшей степени, чем центральная часть. Искажение формы линий особенно

усиливается из-за радиальной неоднородности дуги. В частности, это приводит к тому, что центральная часть некоторых линий может быть полностью поглощена в источ-

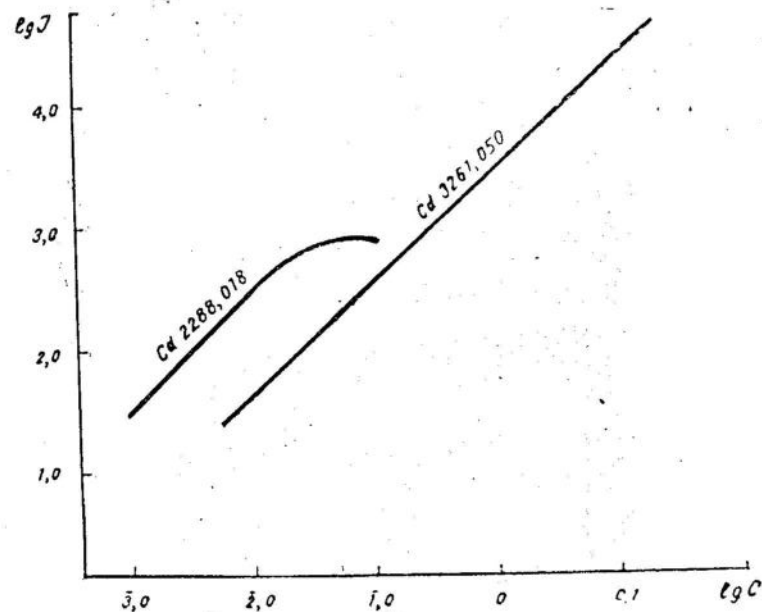


Рис. 21. Зависимость интенсивности линий кадмия 2288,018 (вероятность перехода  $5 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ) и 3261,050 Å (вероятность перехода  $46 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ ) от его концентрации в пробе. Нижний уровень для обеих линий основной.

нике света. В этом случае линия принимает вид дублета и называется самообращенной (рис. 22).

Влияние процессов самопоглощения на интенсивность спектральных линий очень велико и должно учитываться при выборе линий для проведения анализа. Линии, подвергнутые сильному самопоглощению, применяются только для определения предельно малых содержаний элементов. При повышении концентрации, когда наклон кривой роста для них становится значительно меньше единицы, точность определений намного снижается. В этих случаях переходят к использованию более слабых линий. Иногда можно выбрать линии, которые достаточно интенсивны и в то же время не подвергаются самопоглощению в широ-

ком интервале концентраций. К таким линиям относятся линии с невысоким потенциалом возбуждения и наибольшей энергией нижнего уровня. Они характеризуются ма-

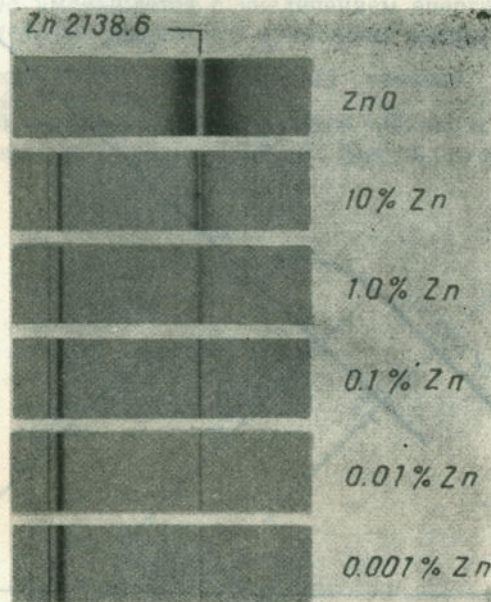


Рис. 22. Вид линии цинка 2138,56 Å при различных его концентрациях в пробе.

лой разностью между энергией верхнего и нижнего уровней и расположены в основном в длинноволновой области спектра, которая в этом отношении имеет определенные преимущества.

Сложный характер зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации затрудняет проведение анализа и требует учета свойств определяемых элементов, особенностей состава пробы, а также стандартизации условий работы.

#### Молекулярные спектры

В электрической дуге, кроме спектров атомов, возбуждаются также спектры некоторых молекул. Последние частично поступают в разряд при испарении пробы, но в

основном образуются в самом облаке дуги в результате химических реакций, происходящих при высоких температурах. При малой дисперсии молекулярные спектры состоят из сравнительно широких полос (рис. 23). Они обычно имеют резкий край, называемый кантом полосы. По направлению к другому краю интенсивность полосы спадает постепенно. Встречаются также полосы, у которых канты не так резко выражены или совсем отсутствуют. В большинстве случаев полосы состоят из отдельных, близко расположенных линий, которые выявляются при работе на приборах с большой разрешающей силой (рис. 24).

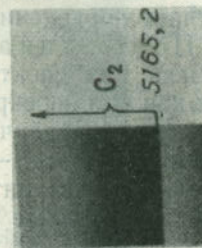


Рис. 23. Фотография молекулярной полосы  $C_2$ . (Спектрограф ИСП-28, дисперсия 70 Å/мм).

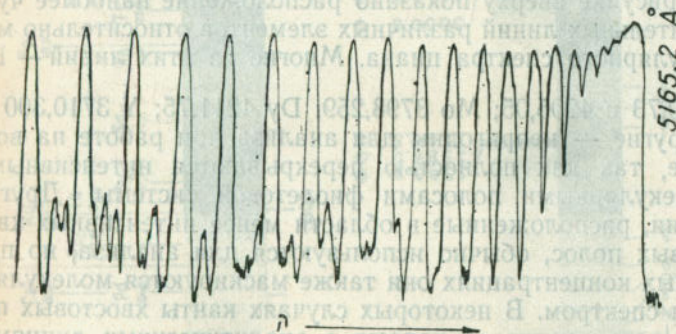


Рис. 24. Регистрограмма молекулярной полосы  $C_2$ . (Спектрограф ДФС-13, дисперсия 2 Å/мм).

В спектре угольной дуги наиболее интенсивными являются полосы соединений углерода  $CN$  и  $C_2$ , которые всегда появляются на спектрограммах при работе в атмосфере воздуха. Часто можно наблюдать также молекулярные спектры, принадлежащие соединениям других распространенных элементов: кремния, кальция и алюминия. Полосы этих молекул занимают большие участки спектра и



создают существенные помехи при определении многих элементов. Вместе с тем отдельные молекулярные полосы могут быть использованы для анализа. Поэтому знакомство с наиболее важными молекулярными спектрами облегчает проведение аналитической работы.

**Полосы циана.** Полосы циана создают наибольшие помехи при спектральном анализе минерального сырья, так как они перекрывают значительное число чувствительных линий различных элементов. Выделяют две системы циановых полос — фиолетовую и красную. Фиолетовая система более интенсивна. В спектре дуги наблюдаются три интенсивные серии этой системы с кантами при  $\lambda$  4215,97; 3883,35 и 3590,5 Å, имеющие фиолетовое от-тенение\*. Кроме того, имеются более слабые хвостовые полосы с красным оттенением [169]. На рисунке 25 приведена фотография спектра угольной дуги в области 3100—4800 Å, на которой отчетливо видна структура молекулярных полос циана, и указаны длины волн кантов. На этом же рисунке вверху показано расположение наиболее чувствительных линий различных элементов относительно молекулярного спектра циана. Многие из этих линий — Eu

4129,73 и 4205,05; Mo 3798,259; Dy 4211,75; Y 3710,300 Å и другие — непригодны для анализа при работе на воздухе, так как полностью перекрываются интенсивными молекулярными полосами фиолетовой системы. Другие линии, расположенные в области менее интенсивных хвостовых полос, обычно используются для анализа, но при малых концентрациях они также маскируются молекулярным спектром. В некоторых случаях канты хвостовых полос почти точно совпадают с аналитическими линиями, что может привести к ошибочным определениям. Это относится, например, к линии диспрозия 3944,70 Å, совпадающей с кантом хвостовой полосы циана 3944,7 Å, и линии палладия 3404,60 Å, которая на спектрографе средней дисперсии сливается с кантом полосы 3404,8 Å.

\* Фиолетовое от-тенение — постепенное уменьшение интенсивности происходит в сторону коротких длин волн, красное от-тенение — в сторону длинных волн.

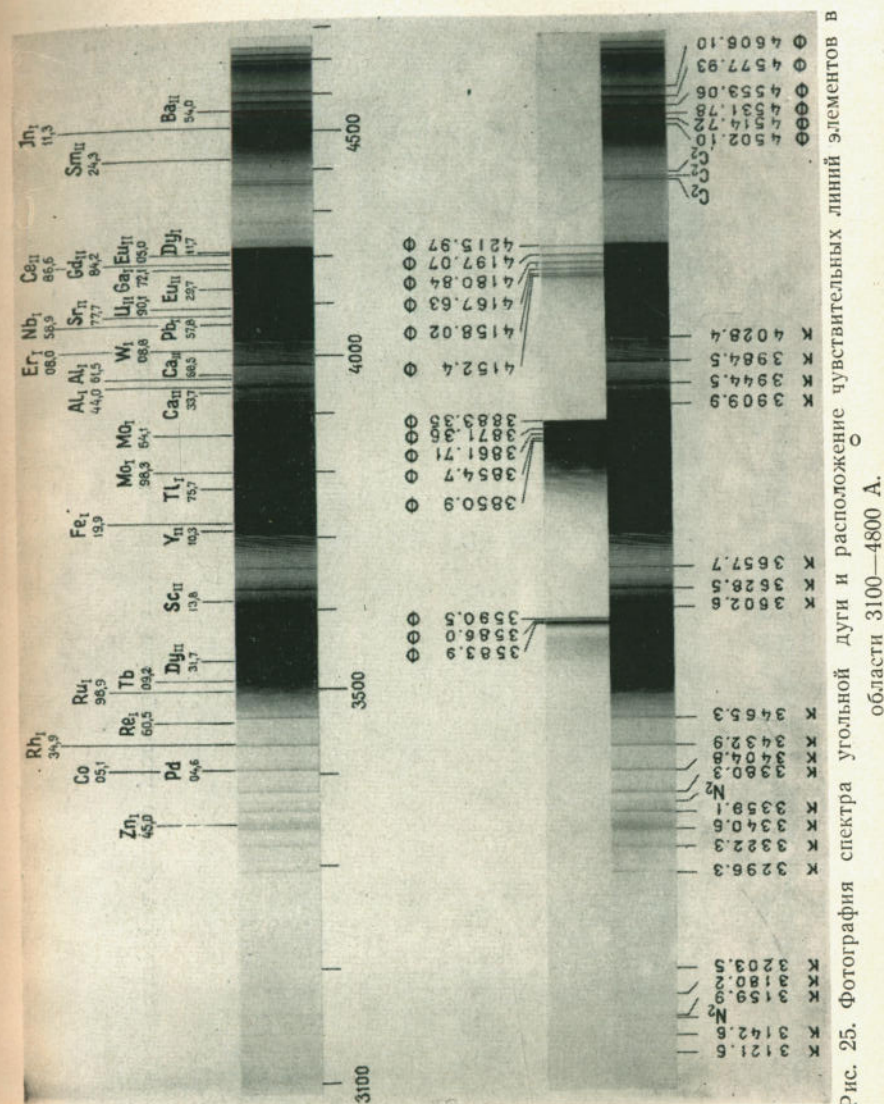


Рис. 25. Фотография спектра угольной дуги и расположение чувствительных линий элементов в области 3100—4800 Å.



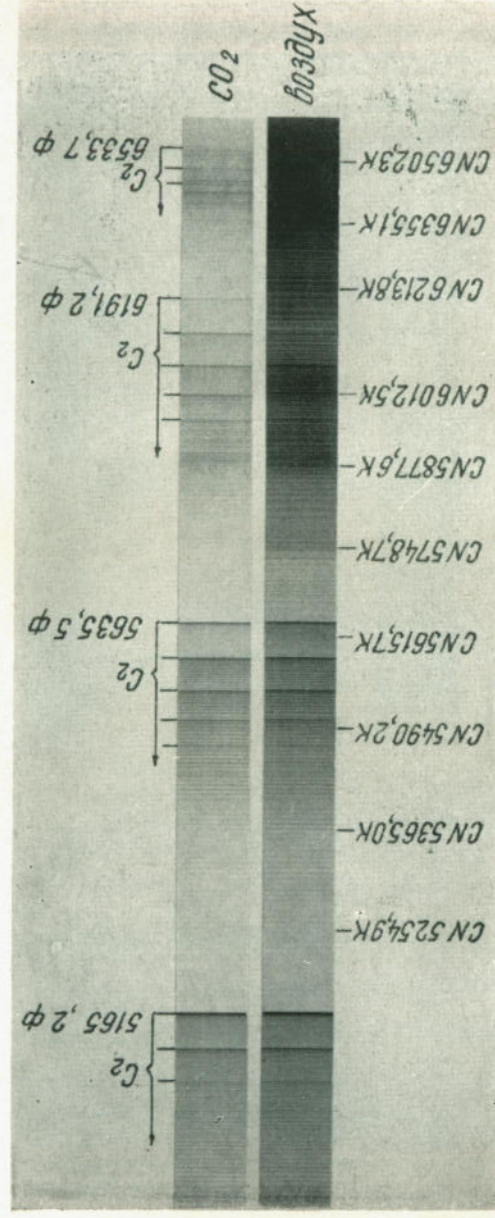


Рис. 26. Фотография спектра угольной дуги в воздухе и углекислом газе (область 5100—6550 Å).

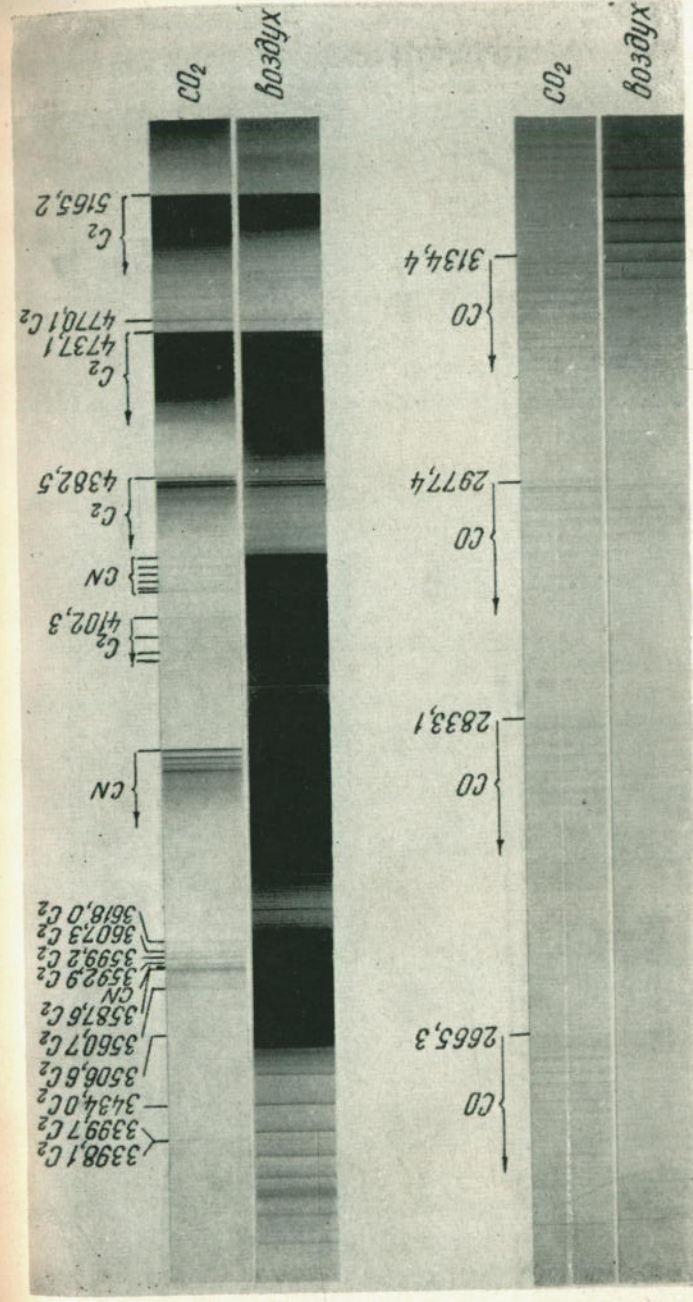


Рис. 27. Фотография участка спектра угольной дуги в углекислом газе и воздухе (область 2600—5200 Å). Появление кантов молекулярных полос CN в атмосфере CO<sub>2</sub> вызвано примесями азота в технической углекислоте.



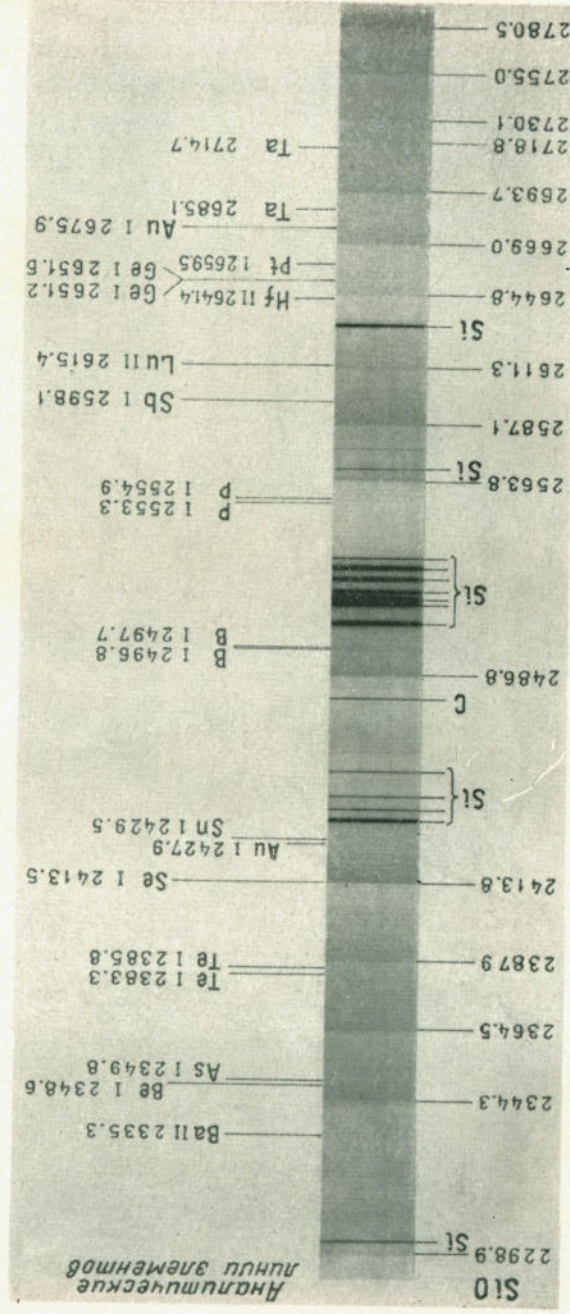


Рис. 28. Расположение наиболее чувствительных линий элементов, перекрываемых полосами SiO.

На рисунке 26 приведена фотография участка спектра, где видны полосы красной системы циана. Наиболее сильные из них расположены в области 5700—6700 Å.

Полосы циана могут быть устранены при испарении проб в атмосфере газов, не содержащих азота, — углекислом газе, аргоне, гелии, парах воды и других. Значительного ослабления полос можно достигнуть добавлением в пробу больших количеств солей щелочных элементов, понижающих температуру дуги. Полосы циана полностью отсутствуют в спектре при работе с металлическими электродами (медными, серебряными), но при этом появляются новые помехи, вызванные присутствием в спектре интенсивных линий этих металлов.

Полосы C<sub>2</sub>. В спектре угольной дуги присутствуют интенсивные полосы молекулы углерода, принадлежащие системе Свана, с кантами 5635,5; 5165,2; 4737,1 Å и другими, имеющими фиолетовое оттенение. Расположение в спектре этих полос показано на рисунках 26 и 27. Для сравнения фотографирование производилось в воздухе и в атмосфере углекислого газа, где полосы циана отсутствуют и молекулярный спектр углерода проявляется более четко. Для освобождения от полос C<sub>2</sub> следует работать с медными или серебряными электродами.

Полосы SiO. Ввиду того, что кремний широко распространен в породах и рудах, молекулярный спектр SiO очень часто появляется на спектрограммах. Спектр SiO занимает значительную часть ультрафиолетовой области короче  $\lambda = 3000$  Å и состоит из полос с резкими кантами, имеющими красное оттенение. Структура полос SiO хорошо разрешается на спектрографах средней дисперсии. Фотография участка спектра SiO, на которой обозначены длины волн кантов полос, приведена на рисунке 28. На фотографии также указано положение некоторых важных аналитических линий, расположенных в этой же области.

Полосы SiO, хотя и не очень интенсивны, мешают определению малых количеств ряда элементов: сурьмы, германия, золота, теллура, тантала, лутеция, гафния и других, и затрудняют расшифровку спектрограмм. Особенно нужно обращать внимание на наложение отдельных компонент этих полос на аналитические линии. В тех случаях, когда невозможно разделить спектры анализируемых элементов и SiO путем фракционирования, необходимо



ослабить молекулярные полосы, что достигается при испарении проб в атмосфере, не содержащей кислорода (азот, аргон и др.).

Полосы  $\text{CaO}$ . При анализе проб, богатых кальцием, в спектре появляются интенсивные молекулярные полосы  $\text{CaO}$ , среди которых выделяются зеленая и оранжевая системы (рис. 29). Зеленая система занимает участок спек-

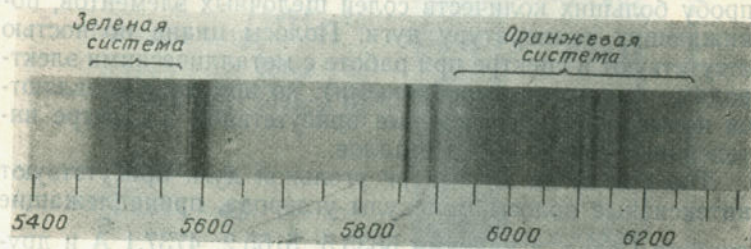


Рис. 29. Фотография молекулярных полос  $\text{CaO}$ .

ра от 5473 до 5560 Å и при малой дисперсии имеет вид четкой полосы с красным оттенением. При большей дисперсии полоса разрешается на ряд максимумов. Оранжевая система занимает область 5983—6362 Å и имеет кайты, оттененные в обе стороны.

Полосы  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CO}$ . Наряду с перечисленными интенсивными молекулярными полосами в дуге возбуждается целый ряд полос других молекул, которые, хотя и являются относительно слабыми, усиливают фон в определенных участках спектра.

В области 3500—3000 Å при горении дуги в воздухе появляются полосы  $\text{N}_2$  с фиолетовым оттенением, из которых самые интенсивные имеют кайты 3371,3 и 3159,3 Å. При испарении проб, содержащих повышенное количество воды, в спектре дуги появляются полосы  $\text{OH}$  и  $\text{NH}$ . Наиболее сильно выделяется полоса  $\text{OH}$  с кантом 3063,6 Å, имеющая красное оттенение. Она состоит из отдельных четких линий, что особенно заметно при работе на дифракционном спектрографе. Эти линии иногда налагаются на аналитические линии некоторых элементов. В частности, две близко расположенные компоненты полосы могут быть приняты за линию висмута 3067,712 Å, которая имеет та-

кой же вид. Полосы  $\text{NH}$  состоят из узких триплетов и оттенены в обоих направлениях. Самые интенсивные из них имеют максимумы 3360 и 3370 Å. В спектре угольной дуги наблюдаются также многочисленные полосы  $\text{CO}$ . В ультрафиолетовой области можно отметить полосы с кантами 3134,4; 2977,4; 2833,1; 2665,3 Å и др. (рис. 27). Они усиливаются в атмосфере углекислого газа и создают на спектрограммах довольно значительный фон. Если необходимо устранить названные молекулярные спектры, дугу следует помещать в атмосферу, в которой данная молекула не образуется.

Кроме описанных выше молекулярных полос, создающих главным образом помехи при проведении анализа, в спектре руд и минералов появляются полосы соединений многих элементов, которые могут быть использованы для их определения. Сюда относятся:  $\text{AlO}$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{BaBr}$ ,  $\text{BaF}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CaCl}$ ,  $\text{CaF}$ ,  $\text{GdO}$ ,  $\text{HfO}$ ,  $\text{LaO}$ ,  $\text{LuO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{PO}$ ,  $\text{PrO}$ ,  $\text{ScO}$ ,  $\text{SrF}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{YO}$ ,  $\text{ZrO}$  и др. Наиболее часто молекулярные спектры применяются для определения фтора и хлора, атомные линии которых в дуге обычно не возбуждаются. Молекулярные полосы иногда также оказываются незаменимыми при съемке ограниченных участков спектра, в которых нет аналитических линий данного элемента. Это, в частности, относится к определению бора при использовании видимой области, фосфора — при съемке спектров на дифракционном спектрографе в области 3000—3500 Å и другим случаям. Кроме того, по молекулярным спектрам иногда удобно производить определение иттрия, лантана, скандия и других элементов, полосы которых оказываются более чувствительными, чем рядом расположенные линии.

### Дуговой разряд в различных газах\*

Большое влияние на свойство дугового разряда оказывает окружающая дугу атмосфера. Используя дуговой разряд в газах с различными физическими и химическими свойствами, удается существенным образом изменять условия испарения веществ и возбуждения их спектров [90, 108, 113, 165 — 167].

Основные свойства некоторых газов, определяющие их влияние на дуговой разряд, приведены в таблице 13.

\* Раздел написан совместно с В. Л. Марзувановым.



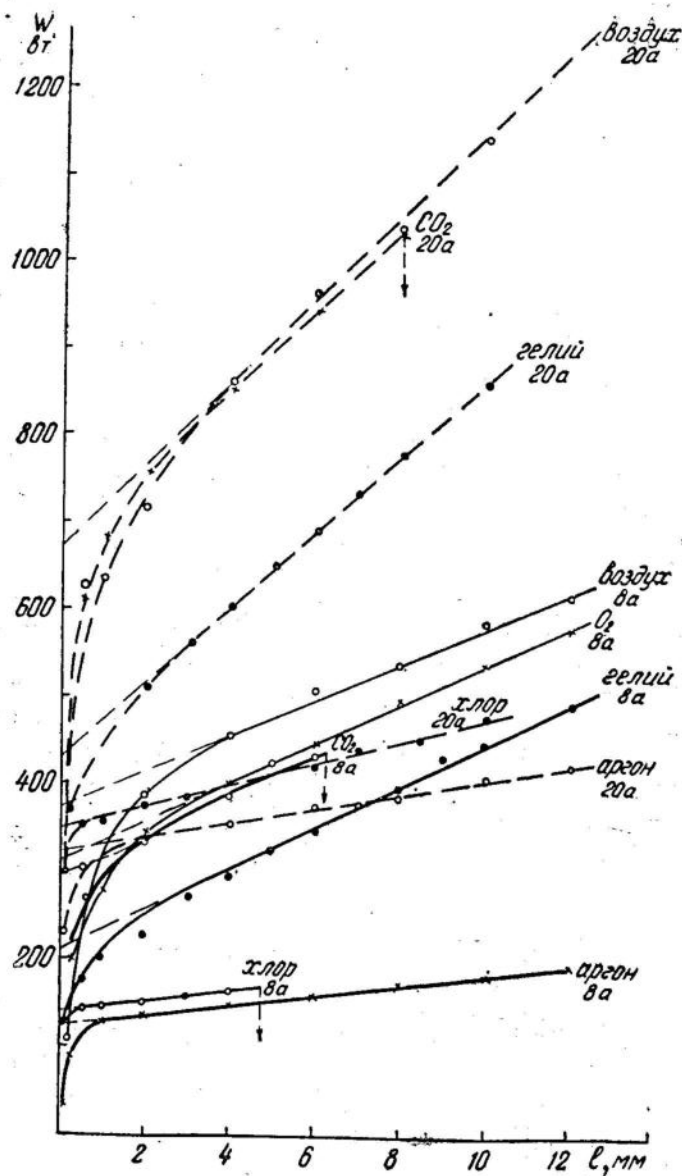


Рис. 30. Зависимость мощности угольной дуги от длины разрядного промежутка в различных газовых средах.

Таблица 13

Некоторые физические свойства газов

| Газ                               | Атомный или молекулярный вес | Энергия диссоциации, эв | Потенциал ионизации, эв |
|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Гелий (He)                        | 4,003                        | —                       | 24,581                  |
| Аргон (Ar)                        | 39,944                       | —                       | 15,755                  |
| Хлор (Cl <sub>2</sub> )           | 70,914                       | 2,47                    | 13,01                   |
| Азот (N <sub>2</sub> )            | 28,016                       | 9,76                    | 14,53                   |
| Углекислый газ (CO <sub>2</sub> ) | 44,010                       | 11,11*                  | 11,256                  |
| Кислород (O <sub>2</sub> )        | 32,00                        | 5,08                    | 13,614                  |
| Водород (H <sub>2</sub> )         | 2,016                        | 4,48                    | 13,595                  |

\* Энергия диссоциации молекулы CO.

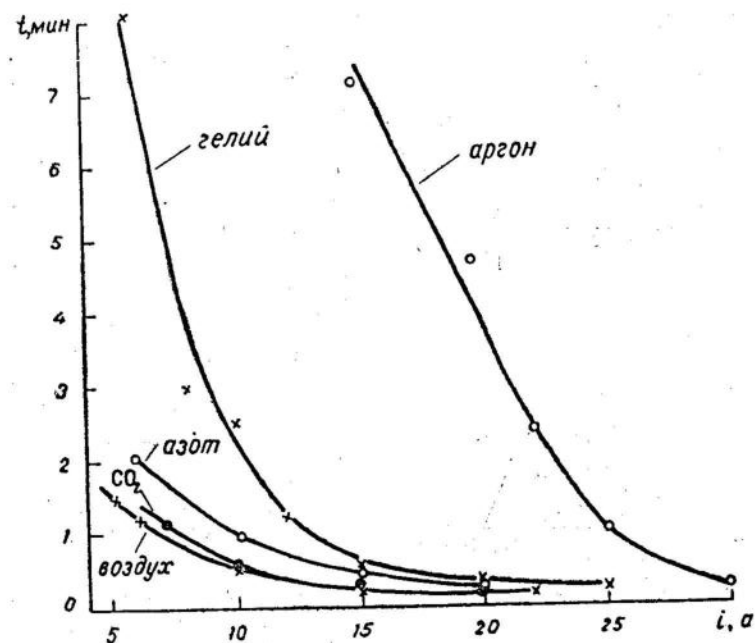
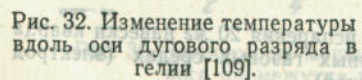
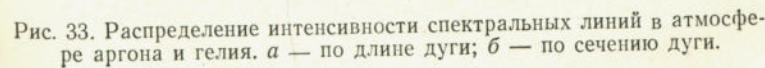


Рис. 31. Зависимость времени испарения 20 мг навески кварца (SiO<sub>2</sub>) от силы тока в различных газовых средах (электрод с шейкой).

Характерным для дугового разряда в атмосфере инертных газов является резкое снижение выделяемой энергии по сравнению с воздухом, низкая температура электродов и относительно высокая температура плазмы дуги. Данные о мощности электрической дуги в различных газах приведены на рисунке 30. Из графика видно, что наименьший расход энергии отмечается в атмосфере аргона, где мощность дуги почти в 3 раза меньше, чем в воздухе. В этом же газе устанавливается минимальная температура электродов (рис. 4). Соответственно замедляется скорость испарения элементов и усиливается фракционирование. В аргоне, в течение обычно употребляемого времени экспозиции (до 3—5 мин), удастся полностью испарить лишь наиболее летучие элементы (мышьяк, кадмий, цинк и др.) Элементы средней летучести (кремний, медь, магний, железо и др.) полностью испаряются за указанное время только при использовании электродов с шейкой и при большой силе тока (рис. 31). Отдельные элементы с высокими температурами кипения, как тантал, торий, гафний и другие, даже при этих условиях почти совершенно не поступают в



Температура разряда в атмосфере аргона и гелия значительно выше, чем в воздухе, особенно вблизи катода, где она достигает 15000—20000°. Изменение температуры, определенной по относительной интенсивности линий углерода (C II





2509,11 и С II 2836,710 Å) вдоль оси разряда в гелии, приведено на рисунке 32.

Благодаря высокой температуре разряда в атмосфере гелия возбуждаются линии этого элемента с энергией 23,63 эв и линии ионизованного углерода С II и С III. В аргоне, кроме линий нейтрального атома, появляются линии, принадлежащие иону Ag II (табл. 14, рис. 33). Линии нейтральных атомов металлов с относительно невысокими потенциалами ионизации излучаются в основном только периферическими участками дуги, так как в центральной высокотемпературной части разряда эти элементы почти полностью ионизованы, что видно из рисунка 34, где показано изменение интенсивности спектральных линий меди, гелия и молекулярной полосы  $C_2$  по сечению дуги.

В атмосфере хлора (а также иода и брома), молекулы которого легко

диссоциируют, мощность дугового разряда близка к мощности дуги в аргоне. Температура электродов здесь также ниже, чем в воздухе, но вследствие образования летучих хлоридов происходит интенсивное испарение большинства элементов, в том числе и труднолетучих (рис. 35). Особенностью дугового разряда в атмосфере хлора является малая зависимость интенсивности спектральных линий элементов от состава испаряемых проб, что видно из данных таблицы 15, где приведена относительная интенсивность искровой и дуговой линии ванадия для разных основ.

Свойства дугового разряда в азоте и углекислом газе сравнительно близки к свойствам дуги в воздухе. Однако надо учесть, что в углекислом газе отмечается некоторое увеличение температуры разряда и усиление линий ионов.

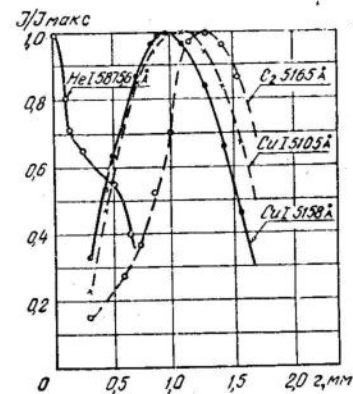


Рис. 34. Распределение интенсивности спектральных линий по сечению дуги в атмосфере гелия (прикатодная область).

Таблица 14

Спектральные линии, возбуждаемые в атмосфере аргона и гелия

| Длина волн, Å | Потенциал возбуждения, эВ | Примечание                                                                                                 |
|---------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ar I 8115,31  | 13,02                     | Интенсивная линия, излучается всеми частями разряда.                                                       |
| Ar II 4348,11 | 19,41                     |                                                                                                            |
| Ar II 4277,55 | 21,26                     |                                                                                                            |
| He I 5875,618 | 22,97                     | Линия интенсивна вблизи катода.                                                                            |
| He I 4921,929 | 23,63                     |                                                                                                            |
| C II 6578,03  | 16,26                     | Очень слабая линия, возбуждается у катода.                                                                 |
| C II 4267,27  | 20,86                     |                                                                                                            |
| C II 2746,50  | 20,75                     |                                                                                                            |
| C III 2296,89 | 18,01                     |                                                                                                            |
|               |                           | В атмосфере аргона возбуждаются только у катода, в гелии — по всей длине дуги с резким усилением у катода. |

Таблица 15

Относительная интенсивность линий ванадия в атмосфере хлора и воздуха

| Атмосфера | Состав пробы | $\frac{I_{\text{VII } 2677,804}}{I_{\text{VI } 2661,424}}$ |
|-----------|--------------|------------------------------------------------------------|
| Хлор      | KCl          | 3,3                                                        |
|           | C            | 5,0                                                        |
| Воздух    | KCl          | 0,17                                                       |
|           | C            | 9,3                                                        |

Для труднотлетучих элементов наблюдаются также заметные различия в скорости испарения. Это связано с тем, что температура концов угольных электродов в этих газах несколько ниже, чем в воздухе.

Наиболее интенсивное испарение всех элементов происходит в атмосфере кислорода. Однако его использование затрудняется из-за быстрого разрушения угольных электродов, которые загораются через несколько секунд после включения дуги. Сильное разрушение электродов характерно также для разряда в водороде и парах воды.

На процесс испарения элементов в дуге заметное влияние оказывает форма обгорания концов угольных электродов (рис. 36). Как видно из рисунка, наиболее сильно

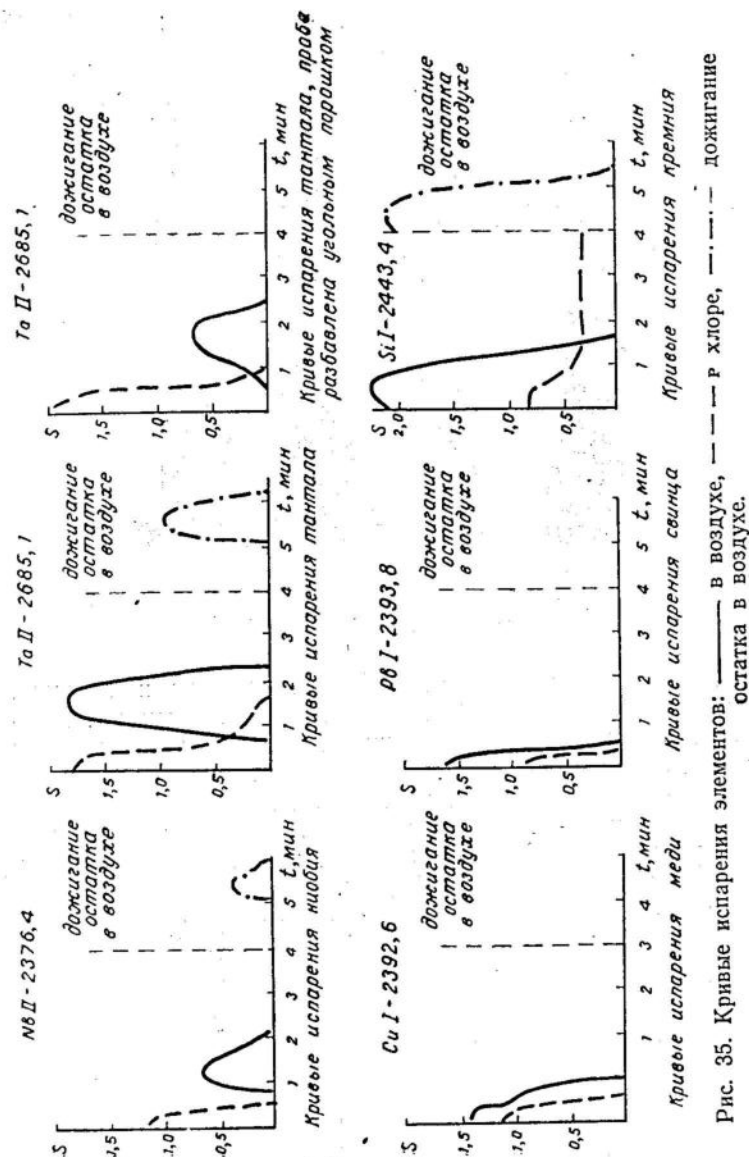


Рис. 35. Кривые испарения элементов: — в воздухе, --- в хлоре, — · — · — дожигание остатка в воздухе.



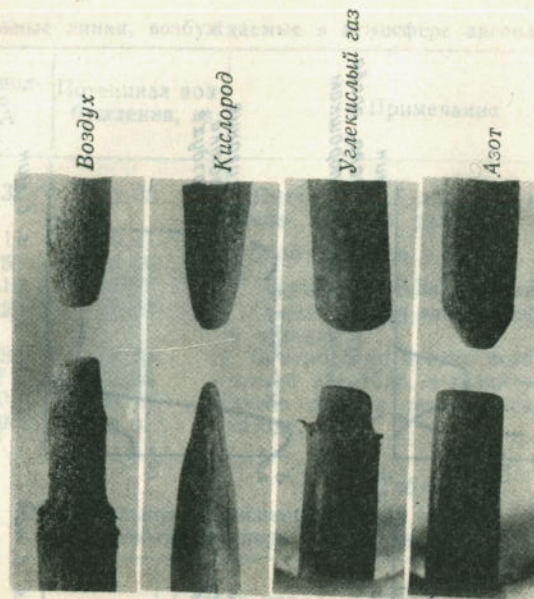


Рис. 36. Фотография концов угольных электродов при горении дуги в различных атмосферах. Внизу анод.

электроды обгорают в атмосфере кислорода и воздуха. В углекислом газе обгорание электродов происходит только на ограниченном расстоянии от конца, где температура достаточно высока для диссоциации молекул  $\text{CO}_2$  и образования свободного кислорода. В атмосфере азота и других газов, не содержащих кислорода (гелия, аргона, хлора), угольные электроды обгорают незначительно и практически не меняют своей формы.

Большие различия в свойствах дугового разряда в атмосфере аргона, гелия, кислорода, хлора, водорода и других позволяют составлять газовые смеси, обеспечивающие наиболее благоприятное сочетание температуры разряда и скорости испарения элементов. В этом отношении значительный интерес представляют смеси аргона с кислородом, аргона с водородом, аргона с хлором и другие. Например, для определения некоторых редких земель была составлена смесь из 20% кислорода и 80% аргона, применение которой дало хорошие результаты [155].

Использование дугового разряда в различных газах, а также в их смесях для анализа минерального сырья облегчает решение многих аналитических задач. Высокая температура разряда в атмосферах аргона и гелия дает возможность резко повысить чувствительность определения элементов, аналитические линии которых имеют высокие потенциалы возбуждения. Особенно это относится к летучим элементам ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{P}$  и др.), которые в этих газах хорошо испаряются, в то время как многие мешающие элементы и элементы основы, создающие фон, задерживаются в остатке. При создании интенсивных режимов испарения удается производить определение менее летучих элементов — бериллия, золота, редкоземельных элементов и др. Кроме того, применение этих газов позволяет устранить молекулярные спектры циана,  $\text{SiO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  и других, которые при работе в атмосфере воздуха перекрывают большие участки спектра и мешают проведению анализа, и значительно ослабить фон спектрограммы.

Для устранения полос циана при проведении массовых анализов удобно пользоваться атмосферой углекислого газа. Благодаря сходству свойств разряда в этом газе и воздухе испарение проб может производиться при тех же электрических параметрах, без существенного изменения времени экспозиции и формы электродов. Углекислый газ является недорогим и вполне доступным для каждой лаборатории. Для устранения молекулярных полос  $\text{SiO}$  может быть использована атмосфера азота. Однако надо учитывать, что технический азот содержит значительные примеси кислорода, и желательно производить его очистку.

Повышения точности спектрального определения элементов, особенно при анализе проб, резко отличающихся по своему составу, можно достигнуть в атмосфере хлора. Благодаря стабилизации условий возбуждения и сравнительно малому различию в летучести образующихся хлоридов влияние валового состава проб здесь значительно уменьшается. В работе [100] атмосфера хлора использовалась для определения марганца, кремния и кальция в рудах, агломератах, шлаках и других материалах. При этом градуировочные графики, построенные для всех указанных веществ, совместились.

Весьма перспективным является применение газовых смесей, позволяющих получить дуговой разряд с определенными заданными свойствами.



## Глава II

### ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

#### Выбор аппаратуры

Основным прибором для проведения массовых анализов минерального сырья служит кварцевый спектрограф ИСП-28, позволяющий получать спектры в широком ин-

тервале длин волн ( $2050\text{--}6900\text{ \AA}$ ), где расположены чувствительные линии большинства элементов. Это делает его незаменимым при проведении анализов геологических проб, когда по одной спектрограмме необходимо получить наиболее полное представление об их составе. Спектрограф удобен и надежен в работе как в стационарных, так и в полевых условиях и не требует частой юстировки. В настоящее время выпускается усовершенствованная модель кварцевого спектрографа средней дисперсии ИСП-30 (рис. 37). Прибор снабжен реле времени, которое управ-

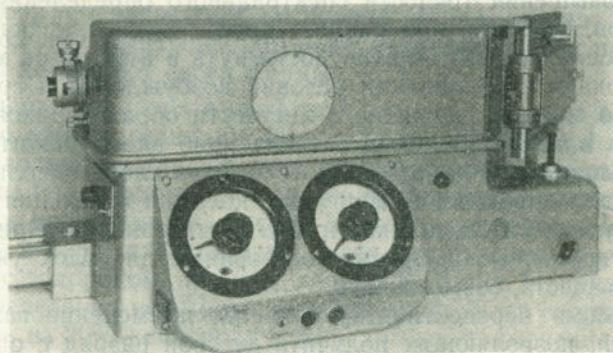


Рис. 37. Кварцевый спектрограф ИСП-30.

ляет работой генератора, дает возможность автоматически выдерживать время экспозиции и осуществлять подъем кассеты. Благодаря введению дополнительного плоского зеркала, поворачивающего пучок лучей на  $48^\circ$ , размеры прибора значительно уменьшились.

Однако сравнительно небольшая дисперсия названных приборов не обеспечивает решения многих аналитических задач. Особенно это относится к видимой и ближней инфракрасной области, где дисперсия кварцевого спектрографа резко уменьшается. Поэтому при определении элементов, чувствительные линии которых расположены в этой части спектра, — цезия, рубидия, калия, неодима и других (приложение 4), работу целесообразно производить на спектрографах со стеклянной оптикой. Среди них следует выделить трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51 с длиннофокусной камерой УФ-84 (новая модель УФ-89).

Спектрограф ИСП-51 позволяет фотографировать спектр в области  $3700\text{--}9800\text{ \AA}$ . Ограничение в сторону коротких длин волн связано с поглощением света в стеклянной оптике. Кассета спектрографа имеет размер  $9 \times 12\text{ см}$  (в камере УФ-89 —  $6,5 \times 18\text{ см}$ ), причем на одну фотопластинку помещается только часть спектра. Установка на различные участки спектра производится поворотом призм с помощью специального механизма. Для быстрого перехода от одной области спектра к другой желательно заранее отфокусировать спектрограф при определенных зафиксированных положениях. Можно рекомендовать следующие три положения призм. Первое положение

охватывает интервал длин волн от  $3700$  до  $4700\text{ \AA}$ , второе — от  $4380$  до  $6800$ , третье — от  $6300$  до  $9800\text{ \AA}$ . Для установки прибора в одно из этих положений на середину кассеты выводятся соответственно линии

Fe  $4045,815$ ; Fe  $5068,774$  или Li  $6707,74\text{ \AA}$ . Обратная линейная дисперсия спектрографа ИСП-51 при трех закрепленных положениях призм характеризуется данными, приведенными на рисунке 38.

Еще большие возможности в аналитической работе дает использование спектрографов с дифракционными решетками, имеющих большую дисперсию во всем рабочем интервале длин волн, — ДФС-13, ДФС-8 и др. Эти



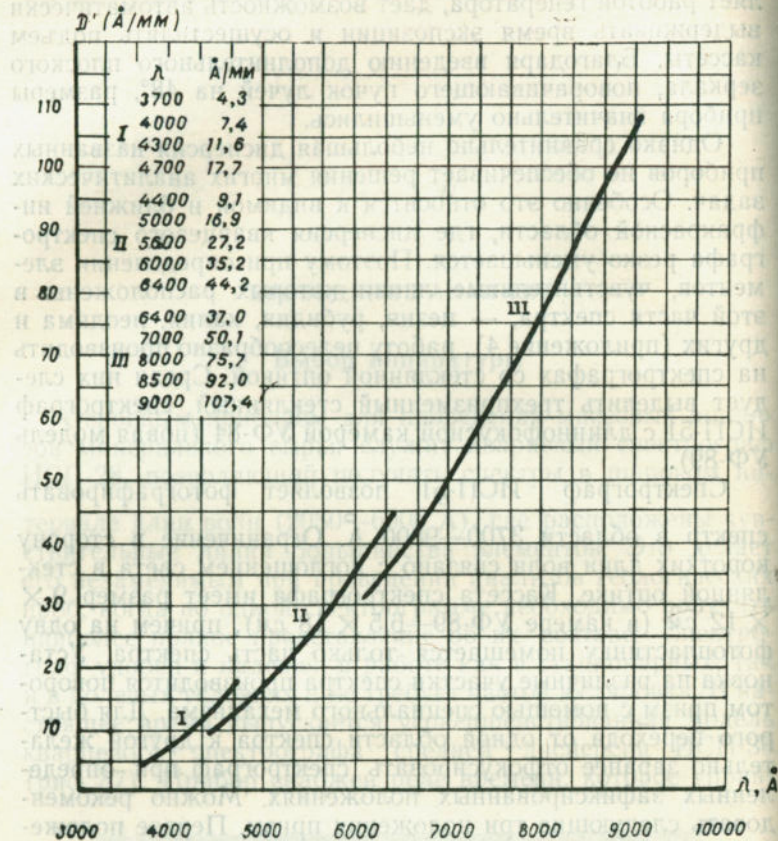


Рис. 38. Дисперсия спектрографа ИСП-51 для трех закрепленных положений призм (I, II, III).

приборы позволяют производить наиболее полное изучение состава анализируемых веществ и определять весьма малые примеси многих элементов, которые на спектрографе средней дисперсии обнаружить не удастся. Особенно эффективно применение дифракционных спектрографов для анализа проб со сложными многолинейчатыми спектрами (редкоземельные минералы, вольфрамиты, молибдениты и др.).

Спектрограф ДФС-13 построен по автоколлимационной схеме с зеркальным объективом, фокусное расстояние

которого составляет 4 м, и имеет плоскую решетку 600 или 1200 штр/мм. Выпускавшийся ранее спектрограф ДФС-3 имел одновременно две решетки. Общий вид спектрографа изображен на рисунке 39, а ход лучей — на рисунке 40.

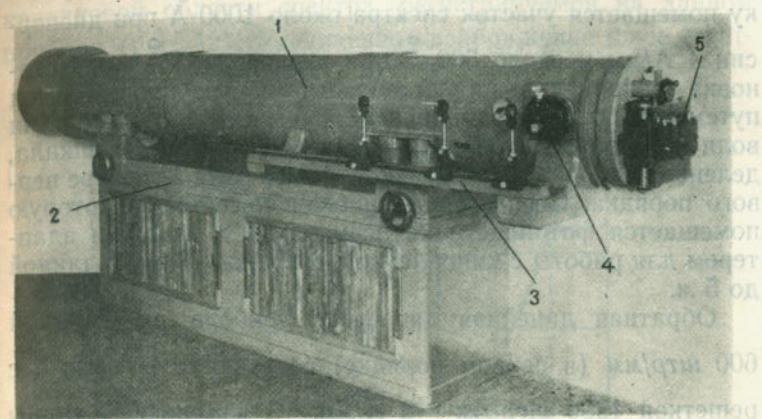


Рис. 39. Спектрограф ДФС-13. 1 — труба, 2 — основание, 3 — оптическая скамья, 4 — щель, 5 — кассета.

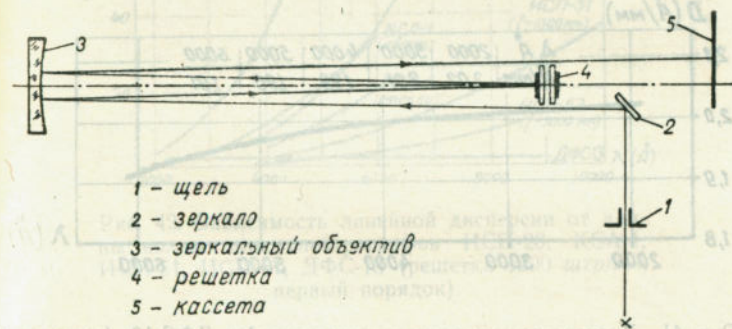


Рис. 40. Схема хода лучей в спектрографе ДФС-13.

Свет от источника (дуга, искра), пройдя через входную щель (1), отклоняется зеркалом (2) и попадает на зеркальный объектив (3), а затем на дифракционную решетку (4). Разложенный по длинам волн пучок света возвращается на зеркало (3) и, после отражения от него, соби-

рается в фокальной плоскости, где установлена фотопластинка (5).

Спектр фотографируется отдельными участками на пластинке или пленке длиной 240 мм. На такую пластинку помещается участок спектра около 1000 Å при дисперсии 4 Å/мм и около 500 Å при дисперсии 2 Å/мм. Установка нужной для работы области спектра производится путем поворота дифракционной решетки. Для отсчета длин волн на барабане поворотного механизма имеется шкала, деления которой соответствуют длинам волн в спектре первого порядка. Спектрограф снабжен кассетой, в которую помещается фотопластинка размером 9 × 24 см, и адаптером для работы с кинопленкой, шириной 35 мм и длиной до 5 м.

Обратная линейная дисперсия прибора с решеткой 600 штр/мм (в первом порядке) составляет 4 Å/мм, а с решеткой 1200 штр/мм — 2 Å/мм. С изменением длины волны дисперсия меняется мало. На рисунке 41 показано изменение дисперсии с длиной волны для первого порядка решетки 1200 штр/мм (по экспериментальным данным).

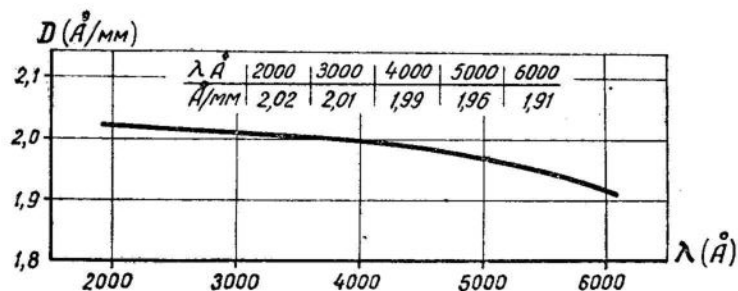


Рис. 41. Дисперсионная кривая спектрографа ДФС-13 (решетка 1200 штр/мм).

Значительная величина дисперсии и ее относительная равномерность во всем интервале длин волн позволяют производить работу в различных областях спектра с помощью одного аппарата. Важное значение имеет также возможность проводить съемку не только в первом поряд-

ке, но и во втором, где дисперсия в два раза больше, а в отдельных случаях — и в более высоких порядках. Призмённые спектрографы имеют дисперсию, сравнимую с дисперсией спектрографа ДФС-13 только в наиболее коротковолновой области спектра, регистрируемой на данном приборе (рис. 42). Увеличенное изображение двух участ-

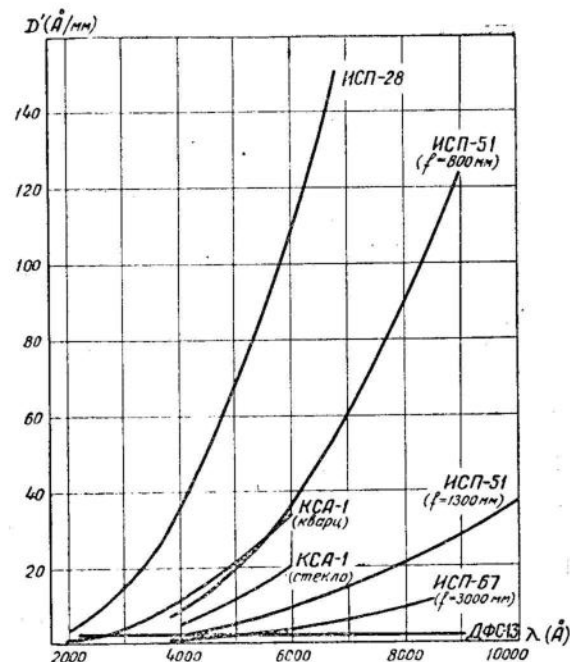


Рис. 42. Зависимость линейной дисперсии от длины волны для спектрографов ИСП-28, ИСП-51, ИСП-67, ДФС-13 (решетка 1200 штр/мм, первый порядок).

ков спектра железа, полученных на спектрографах ИСП-28, ИСП-51 и ДФС-13, приведено на рисунках 43 и 44. Из рисунков ясно видны преимущества дифракционного спектрографа в отношении дисперсии.

Разрешающая сила спектрографа приближается к теоретической, которая составляет для решетки 600 штр/мм в первом порядке 72000, а для решетки 1200 штр/мм —



144000, т. е. в области  $3600 \text{ \AA}$  первая решетка должна разрешать линии, отстоящие друг от друга на  $0,05 \text{ \AA}$ , вторая — на  $0,025 \text{ \AA}$ . Во втором порядке разрешающая способность в два раза выше указанной, в третьем — в три раза и т. д. На рисунке 45 даны регистрограммы, полученные при помощи микрофотометра МФ-4, для линии  $\text{Re } 3451,88 \text{ \AA}$  при дисперсии 4; 2 и  $1 \text{ \AA/мм}$ . Эта линия состоит из четырех компонент:

|          |               |    |
|----------|---------------|----|
| 3451,818 | интенсивность | 40 |
| 3451,883 | "             | 30 |
| 3451,933 | "             | 20 |
| 3451,960 | "             | 10 |

Из рисунка видно, что в первом порядке решетки  $600 \text{ штр/мм}$  разрешаются линии  $3451,818$  и  $3451,883 \text{ \AA}$ , отстоящие друг от друга на  $0,065 \text{ \AA}$ , во втором порядке этой решетки — линии  $3451,883$  и  $3451,933 \text{ \AA}$  с расстоянием между ними  $0,05 \text{ \AA}$ . Во втором порядке решетки  $1200 \text{ штр/мм}$  можно заметить также линию  $3451,960 \text{ \AA}$ , которая отстоит от линии  $3451,933 \text{ \AA}$  на  $0,027 \text{ \AA}$ .

Благодаря большой разрешающей способности прибора во многих случаях происходит отделение аналитических линий от линий мешающих элементов, что облегчает проведение анализа. Кроме того, для некоторых спектральных линий выявляется сверхтонкая структура, в результате чего они приобретают характерный вид (рис. 46). Это помогает отличить их от линий других элементов, что особенно важно при расшифровке сложных спектров.

Освещенность фотопластинки вдоль спектра, получаемого на дифракционном спектрографе, неодинакова и ее распределение зависит от формы нарезаемых штрихов [151]. Часть решеток, устанавливаемых на дифракционных спектрографах, имеет в первом порядке максимум концентрации энергии вблизи  $5800\text{--}6000 \text{ \AA}$  (до  $80\%$  отраженного света), а во втором порядке — вблизи  $2900\text{--}3000 \text{ \AA}$ . Использование различных порядков этих решеток дает возможность получать достаточно интенсивные

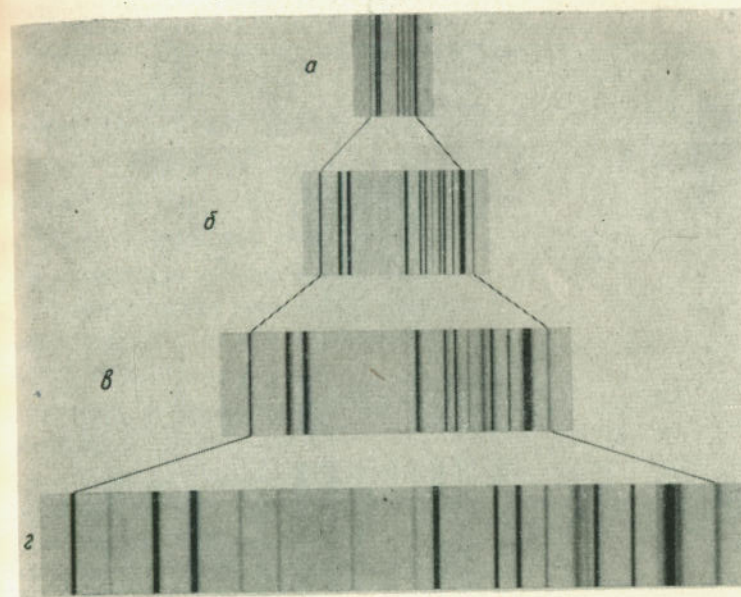


Рис. 43. Изображение участка спектра железа  $2862\text{--}2869 \text{ \AA}$ , полученного на спектрографах ИСП-28 и ДФС-13. а — ИСП-28, дисперсия  $12 \text{ \AA/мм}$ ; б — ДФС-13, решетка  $600 \text{ штр/мм}$ , первый порядок, дисперсия  $4 \text{ \AA/мм}$ ; в — ДФС-13, решетка  $600 \text{ штр/мм}$ , второй порядок, дисперсия  $2 \text{ \AA/мм}$ ; г — ДФС-13, решетка  $1200 \text{ штр/мм}$ , второй порядок, дисперсия  $1 \text{ \AA/мм}$ .



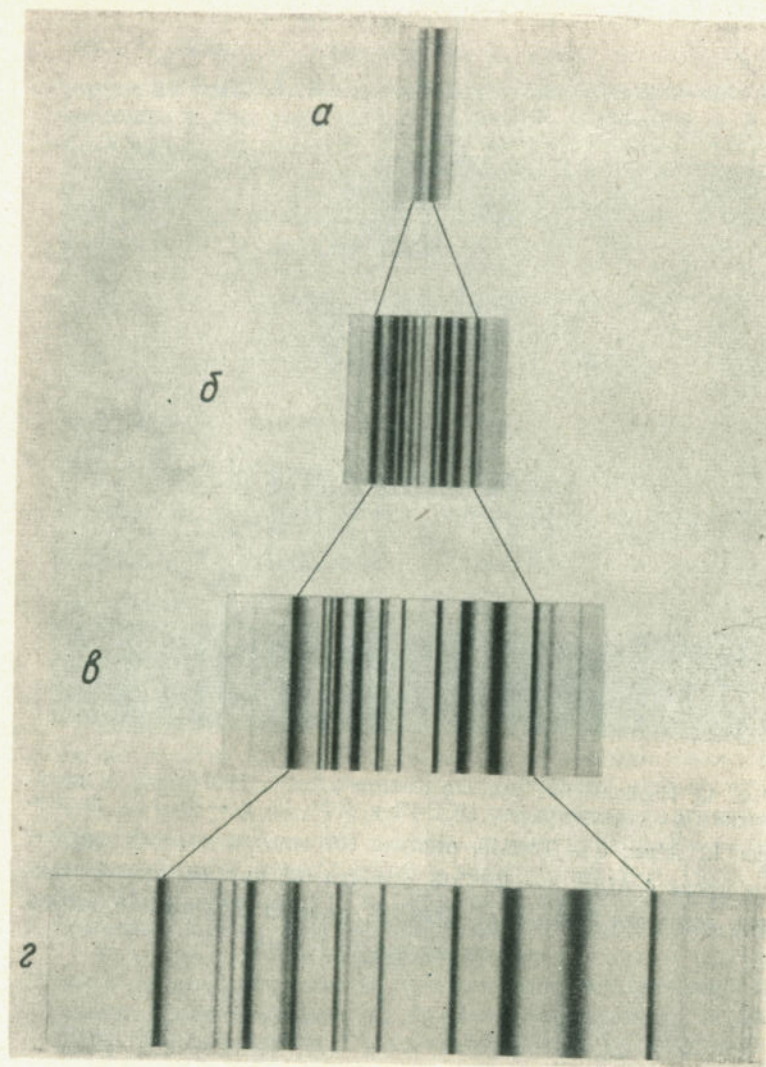


Рис. 44. Изображение участка спектра железа 4170—4177 Å, полученного на спектрографах ИСП-28, ИСП-51 и ДФС-13. *а* — ИСП-28, дисперсия 42 Å/мм; *б* — ИСП-51, дисперсия 9 Å/мм; *в* — ДФС-13, решетка 600 штр/мм, первый порядок, дисперсия 4 Å/мм; *г* — ДФС-13, решетка 600 штр/мм, второй порядок, дисперсия 2 Å/мм.

спектры как в видимой (первый порядок), так и в ультрафиолетовой (второй порядок) областях, что позволяет работать в широком интервале длин волн с помощью одной решетки.

Решетки, для которых максимум интенсивности света в первом порядке находится вблизи 2800—3200 Å, удобны для работы в ультрафиолетовой области. В видимой области спектры, полученные с помощью таких решеток, значительно ослаблены, что ограничивает возможность их использования. Во втором и более высоких порядках максимум интенсивности спектров достигается в вакуумной области, недоступной для работы на этих приборах. При наличии в лаборатории нескольких дифракционных спектрографов желательно иметь решетки с различным распределением интенсивности по спектру.

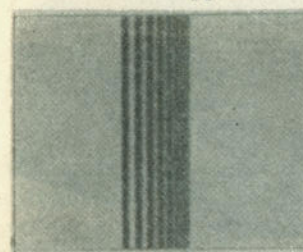


Рис. 46. Фотография линии гольмия 4152,61 Å (дисперсия 1 Å/мм).

Спектрограф дает хорошее качество изображения спектра. Интенсивность духов Роуланда для решетки 600 штр/мм в первом порядке обычно не превышает 0,3% от интенсивности соответствующей линии. Они появляются только вблизи очень интенсивных линий в виде следов, расположенных симметрично, и практически не мешают работе. Во втором порядке интенсивность духов Роуланда возрастает. На рисунке 47 приведена фотогра-

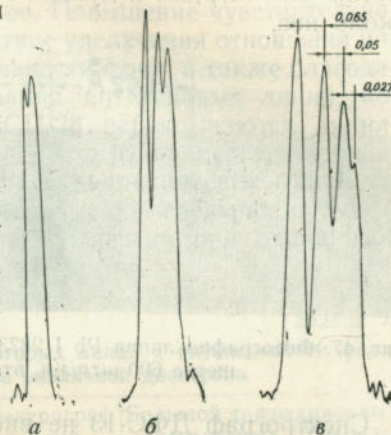


Рис. 45. Регистрограмма линии Re 3451,880 Å. *а* — ДФС-13, решетка 600 штр/мм, первый порядок, дисперсия 4 Å/мм; *б* — ДФС-13, решетка 600 штр/мм, второй порядок, дисперсия 2 Å/мм; *в* — ДФС-13, решетка 1200 штр/мм, второй порядок, дисперсия 1 Å/мм.



фия линии свинца Pb 2873,316 Å, во втором порядке решетки 600 штр/мм и духов Роуланда, расположенных около нее.

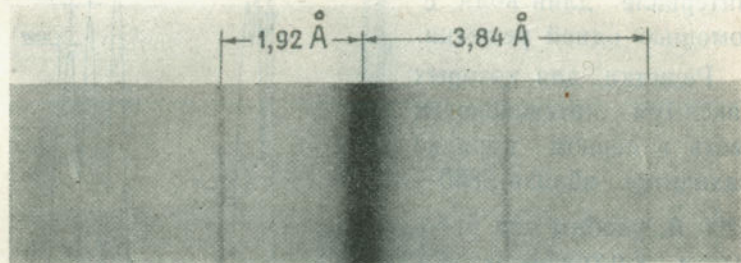


Рис. 47. Фотография линии Pb I 2873,316 Å с духами Роуланда (решетка 600 штр/мм, второй порядок).

Спектрограф ДФС-13 не вносит особых усложнений в условия проведения анализа. Режим съемки здесь остается таким же, как и для призмных спектрографов.

Спектрограф ДФС-8 (рис. 48) по дисперсии несколько уступает спектрографу ДФС-13. Обратная линейная дисперсия с решеткой 600 штр/мм составляет 6 Å/мм, а с решеткой 1200 штр/мм—3 Å/мм. Размер кассеты 13×18 см. Использование этого прибора для спектрального анализа руд и минералов также весьма эффективно.

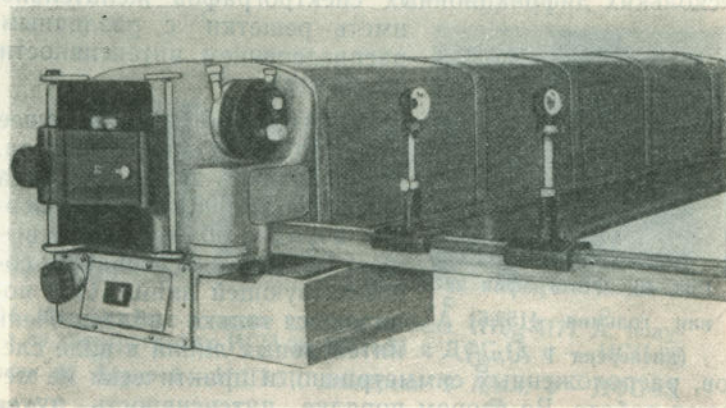


Рис. 48. Дифракционный спектрограф ДФС-8.

Одним из главных преимуществ спектрографов этого типа является резкое повышение чувствительности определения большинства элементов. Повышение чувствительности здесь происходит вследствие увеличения отношения интенсивности линий к интенсивности фона, а также благодаря возможности использования интенсивных линий, которые на спектрографе ИСП-28 перекрываются линиями других элементов. В таблице 16 приведено отношение интенсивности некоторых аналитических линий  $I_{\lambda}$  к интенсивности фона  $I_{\phi}$  вблизи них в спектрах, полученных на приборах различной дисперсии при одинаковой концентрации исследуемых элементов.

Таблица 16

Отношение интенсивности некоторых линий к интенсивности фона для спектрографов различной дисперсии

| Длина волны, Å | Кварцевый спектрограф средней дисперсии (ИСП-28) |                        | Большой дифракционный спектрограф (ДФС-13) |                        |
|----------------|--------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------|------------------------|
|                | дисперсия, Å/мм                                  | $I_{\lambda}/I_{\phi}$ | дисперсия, Å/мм                            | $I_{\lambda}/I_{\phi}$ |
| Au 2675,95     | 9,7                                              | 8,50                   | 2,01                                       | 30,2                   |
| Ge 3039,064    | 15,0                                             | 3,40                   | 2,01                                       | 20,9                   |
| Ag 3382,890    | 20,7                                             | 5,00                   | 2,00                                       | 44,0                   |
| Cr 4254,346    | 43,0                                             | 2,40                   | 1,98                                       | 59,0                   |

Как видно из данных таблицы, при съемке на спектрографе ДФС-13 отношение интенсивности линий к интенсивности непрерывного фона намного больше, чем на спектрографе ИСП-28.

Дифракционные спектрографы большой дисперсии позволяют одновременно фотографировать только сравнительно небольшие участки спектра. Поэтому их целесообразно применять в первую очередь для определения отдельных элементов или группы элементов с близко расположенными аналитическими линиями. При использовании для анализа тех участков спектров, где находятся наиболее интенсивные линии данного элемента, удастся достигнуть чувствительности, которая во многих случаях выше, чем на спектрографе средней дисперсии, на порядок и более.



В то же время на спектрографе ДФС-13 по одной программе можно производить одновременное определение большого числа элементов. При работе с решеткой 1200 штр/мм (или во втором порядке решетки 600 штр/мм) особенно удобной в этом отношении является область

3000—3500 Å. Как видно из приложения 5, при использовании одной только этой области многие элементы (Ge, In, Bi, Gd, Tu, Mo, Nb, Sn, V, Y, Ag, Yb; Zn, Co, Re и другие) на дифракционном спектрографе определяются с более высокой чувствительностью, чем на приборах средней дисперсии при съемке всего рабочего интервала длин волн. Для других элементов (Cr, U, As, Th, Au, Cd, Sb, Ta), хотя и приходится применять сравнительно малоинтенсивные линии, чувствительность анализа приблизительно такая же, как на кварцевом спектрографе. Только небольшое число элементов (Mg, Hg, Pb, B, Ga, Si, Se, Te) не имеет в указанном интервале чувствительных линий и не может определяться при малых содержаниях. В тех случаях, когда определение этих элементов имеет особое значение, должна быть выбрана другая подходящая область. В частности, если важно производить определение свинца с более высокой чувствительностью, чем

по линии Pb 3220,538 Å, то можно использовать область 2800—3300 Å, захватывающую линию свинца 2833,069 Å, по которой возможен анализ с концентрации 0,0001%. Одновременно условия определения для таких элементов, как галлий, вольфрам, торий, уран, мышьяк, кремний, сурьма, улучшаются, а для других, наоборот, ухудшаются (рений, калий, кобальт). При определении элементов цериевой группы редких земель удобно использовать область 3950—4450 Å.

При работе в первом порядке решетки 600 штр/мм, имеющей максимум концентрации энергии в ультрафиолетовой области, для массового анализа выгодно использовать участок спектра 2500—3500 Å. Хотя условия работы здесь несколько хуже, чем при дисперсии 2 Å/мм, но зато одновременно фотографируется вдвое больший участок спектра, охватывающий чувствительные линии большинства элементов.

Успешное решение конкретной аналитической задачи существенным образом зависит от правильного выбора области спектра. При изучении состава представительных проб целесообразно производить съемку двух или трех областей спектра.

Большие возможности для спектрального анализа представляют спектрографы со скрещенной дисперсией, позволяющие одновременно получать разделенные спектры различных порядков [88, 156]. В таких приборах в качестве основной диспергирующей системы используется решетка, дающая достаточно интенсивные спектры в высоких порядках, что обеспечивает получение большой дисперсии и разрешающей силы. Для разделения налагающихся друг на друга порядков в приборе дополнительно устанавливается призма (или вторая решетка), дисперсия которой перпендикулярна дисперсии основной решетки. Благодаря этому спектры различных порядков, налагавшиеся на одно и то же место фотопластинки, отклоняются на разную величину в вертикальном направлении и располагаются друг под другом в виде отдельных строк, каждая из которых охватывает определенный участок спектра. Таким образом, на фотопластинке удастся одновременно регистрировать широкую область спектра, что во многих случаях имеет большое значение.

В настоящее время выпускается спектрограф СТЭ-1 [142] с решетками 600 и 300 штр/мм, работающими в третьем, четвертом и пятом порядках (рис. 49). Спектры разме-

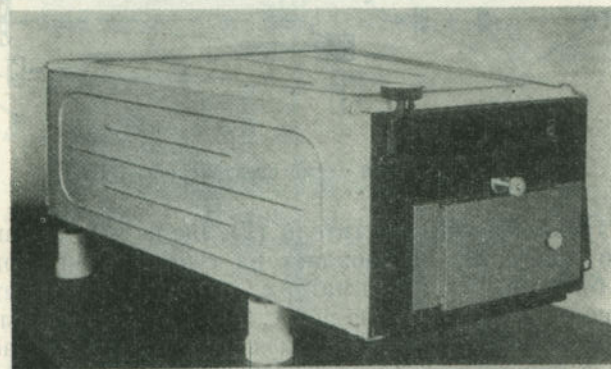


Рис. 49. Спектрограф СТЭ-1.



щаются в три строки, охватывающие при работе с кварцевой оптикой область 2200—4300 Å, а со стеклянной оптикой — 4500—9000 Å (табл. 17).

Таблица 17  
Характеристика спектрографа СТЭ-1

| Порядок спектра | Регистрируемая область, Å | Обратная линейная дисперсия, Å/мм | Разрешающая сила |
|-----------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------|
|-----------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------|

Кварцевая оптика, решетка 600 штр/мм

|   |           |     |        |
|---|-----------|-----|--------|
| 5 | 2200—2700 | 3,8 | 165000 |
| 4 | 2520—3375 | 4,7 | 132000 |
| 3 | 3360—4500 | 6,4 | 99000  |

Стеклянная оптика, решетка 300 штр/мм

|   |           |      |       |
|---|-----------|------|-------|
| 5 | 4500—5400 | 7,6  | 82500 |
| 4 | 5040—6750 | 9,4  | 67000 |
| 3 | 6720—9000 | 12,8 | 49500 |

Относительное отверстие спектрографа равно 1:15, размер фотопластины 13×18 см. Прибор небольшого размера и имеет вес 95 кг. Оптическая схема спектрографа показана на рисунке 50. Свет от источника (1) проходит

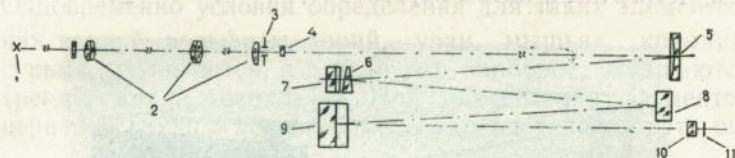


Рис. 50. Оптическая схема спектрографа СТЭ-1.

через трехлинзовый осветитель (2), щель (3), цилиндрическую линзу (4) и попадает на сферический зеркальный объектив (5) коллиматора, который отклоняет падающие на него лучи вниз под углом 4°05'. Параллельный пучок лучей, идущий от зеркального объектива, падает на сменную призму (6), разлагающую его в спектр в вертикальной плоскости, а затем — на сменную дифракционную решетку (7), которая разлагает его в спектр в гори-

зонтальной плоскости. После отражения от решетки монохроматические пучки снова проходят призму (6) и попадают на плоское зеркало (8), направляющее их на сферический зеркальный объектив (9) камеры; отразившись от объектива, лучи проходят через сменную плоско-выпуклую линзу (10) и собираются в фокальной плоскости (11), совпадающей с плоскостью эмульсии фотопластины. Линза (10) служит для исправления кривизны поля.

Спектрографы со скрещенной дисперсией могут быть снабжены решетками, дающими возможность работать в весьма высоких порядках (до 100 и более) с очень большой разрешающей силой.

Таким образом, для спектрального анализа минерального сырья в зависимости от решаемой задачи необходимо иметь различные типы спектрографов, из которых в настоящее время основными являются кварцевый спектрограф ИСП-28 и дифракционный спектрограф ДФС-13 (или ДФС-8).

Для дальнейшего повышения чувствительности анализа и улучшения условий определения редких и рассеян-

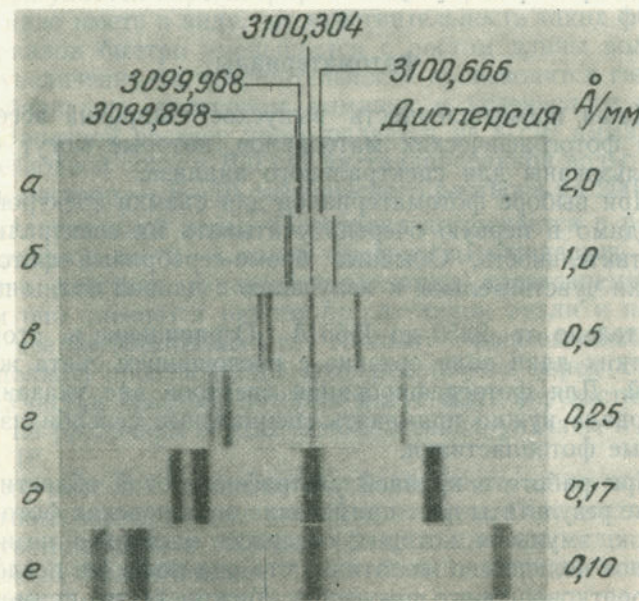


Рис. 51. Фотография линий железа [168].



ных элементов в рудах и минералах желательно иметь приборы с еще большей дисперсией и разрешающей силой. Однако увеличение дисперсии имеет смысл производить только до тех пор, пока не начинает сказываться ширина спектральных линий, обусловленная свойствами источника возбуждения. Для электрической дуги при атмосферном давлении это влияние во многих случаях становится заметно только при дисперсии  $0,3\text{--}0,5 \text{ \AA}/\text{мм}$ . На рисунке 51 представлены фотографии линий железа вблизи  $\lambda \text{ } 3100 \text{ \AA}$ . В спектрах *а, б, в* (дисперсия 2; 1;

$0,5 \text{ \AA}/\text{мм}$ ) ширина изображения спектральных линий практически не меняется, несмотря на то, что дисперсия увеличивается в несколько раз. Переход к другим источникам возбуждения, например к полному катоду, даст возможность использовать спектрографы с еще более высокой дисперсией и решать практически все задачи, встречающиеся при анализе минерального сырья.

Подробное описание аппаратуры приведено в книге В. К. Прокофьева [42].

### Фотоматериалы

Наша промышленность выпускает широкий ассортимент фотографических материалов, которые могут быть использованы для спектрального анализа.

При выборе фотоматериалов для съемки спектров необходимо в первую очередь учитывать их спектральную чувствительность. Обычные бромо-серебряные фотопластинки чувствительны к излучению с длиной волны приблизительно от  $2250$  до  $4950 \text{ \AA}$ . Ограничение в сторону коротких длин волн связано с поглощением света желатиной. Для фотографирования спектров вне указанного интервала нужно применять специальные sensibilizированные фотопластинки.

При работе в крайней ультрафиолетовой области хорошие результаты дает применение шумановских фотопластинок, эмульсия которых содержит настолько незначительное количество желатины, что она почти не поглощает коротковолнового излучения. Можно также применять обычные фотопластинки, покрытые веществом, в котором

ультрафиолетовые лучи вызывают флюоресценцию (машинное масло; спиртовой раствор салициловокислого натрия и др.). В этом случае на бромистое серебро действует синий или фиолетовый свет флюоресценции. При sensibilизации салициловокислым натрием рекомендуется использовать  $20\%$ -ный раствор этого соединения в  $50\%$ -ном водном растворе этилового спирта. Пластины погружаются в раствор на  $3 \text{ сек}$ , а затем просушиваются в течение нескольких секунд струей воздуха. Они могут храниться длительное время и после экспонирования обрабатываются обычным путем [74]. При sensibilизации машинным маслом последнее наносится на поверхность эмульсии тонким слоем. Перед проявлением масло удаляется тампоном, смоченным спиртом или эфиром.

Sensibilизация к желто-зеленым, красным и инфракрасным лучам достигается введением в эмульсию некоторых органических красителей, поглощающих длинноволновое излучение и передающих его энергию бромистому серебру. На очувствленных таким образом фотопластинках удается зарегистрировать спектр до  $13000 \text{ \AA}$ . Однако надо иметь в виду, что чувствительность таких фотоматериалов быстро уменьшается с ростом длины волны. Для увеличения их чувствительности производится гипер sensibilизация раствором аммиака и углекислого натрия. Запасной раствор готовится из  $8 \text{ см}^3$  аммиака,  $3 \text{ г}$  безводной соды и  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Рабочий раствор —  $5\text{--}10 \text{ см}^3$  запасного раствора на  $200 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Пластина погружается в рабочий раствор на  $2\text{--}3 \text{ мин}$  и быстро высушивается [59]. Обычно действие гипер sensibilизации кратковременно, затем оно сменяется резким возрастанием вуали и падением светочувствительности. Поэтому гипер sensibilизация должна производиться непосредственно перед съемкой. Участки спектра, которые могут быть зарегистрированы на различных сортах фотопластинок, указаны в таблице 18.

Для массовых анализов наиболее часто применяются пластины спектральные тип II и изоорто. Они достаточно чувствительны в широкой области спектра, где расположены аналитические линии большинства элементов, и могут обрабатываться при красном свете. В то же время при съемке на пластинках спектральные тип II не



Таблица 18

## Области чувствительности различных типов фотопластинок

| Фотопластины                                 | Область спектральной чувствительности, Å | Примечание                                                                              |
|----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Спектральные тип I                           | 2250—4950                                | Обрабатываются при красном свете.                                                       |
| Спектральные тип II                          | 2250—4950                                |                                                                                         |
| Спектральные тип III                         | 2000—4950                                |                                                                                         |
| Микро                                        | 2250—5700                                | Обрабатываются при темно-красном свете.                                                 |
| Изоорто                                      | 2250—5700                                |                                                                                         |
| Изохром                                      | 2250—6200                                |                                                                                         |
| Панхром                                      | 2250—6800                                | Обрабатываются в полной темноте.                                                        |
| Панинфра                                     | 2250—7200                                |                                                                                         |
| Инфрахром 760                                | 6700—8200                                |                                                                                         |
| Инфрахром 840                                | 7600—8800                                | Пластины чувствительны также к ультрафиолетовому и части видимого излучения.            |
| Инфрахром 880                                | 7800—9200                                |                                                                                         |
| Шумановские                                  | 10—4950                                  | Сенсибилизация увеличивает чувствительность фотографического слоя в области 700—3000 Å. |
| Сенсибилизированные салициловокислым натрием | 700—4950                                 |                                                                                         |

удается регистрировать важные аналитические линии серебра 5209,067 и 5465,487 Å, таллия 5350,527 Å, полосу СаF 5290,0 Å и некоторые другие линии, которые на пластинках изоорто хорошо получаются. Эта область также регистрируется на пластинках микро, которые имеют более высокую разрешающую способность, чем пластинки изоорто, и для многих работ являются наиболее подходящими. Пластины тип III, сенсибилизированные к коротковолновому излучению, применяются в основном для работы в области 2000—2500 Å, но их можно использовать и во всей ультрафиолетовой области. Пластины Шумана целесообразно применять в крайней ультрафиолетовой области спектра короче  $\lambda = 2100$  Å, в частности при определении селена по линии 1960,26 Å, углерода по линии 1930,26 Å, мышьяка по линии 1889,79 Å и т. д. Съемка спектров на инфракрасных фотопластинках производится

главным образом при определении щелочных элементов — лития, калия, рубидия, цезия.

Для спектрального анализа большое значение имеет также коэффициент контрастности  $\gamma$  фотопластинок, который характеризует наклон характеристической кривой в области нормальных почернений (рис. 52). Коэффициент контрастности зависит от сорта эмульсии, длины волны регистрируемого излучения и условий проявления. Наименьшую контрастность имеют высокочувствительные фотоматериалы, наибольшую — фотопластины с малой чувствительностью. В области

2500—3200 Å контрастность фотопластинок приблизительно постоянна. При переходе к более коротким длинам волн коэффициент контрастности

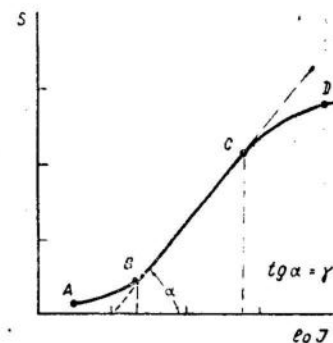


Рис. 52. Характеристическая кривая фотопластины. AB — область недодержек; BC — область нормальных почернений; CD — область передержек.

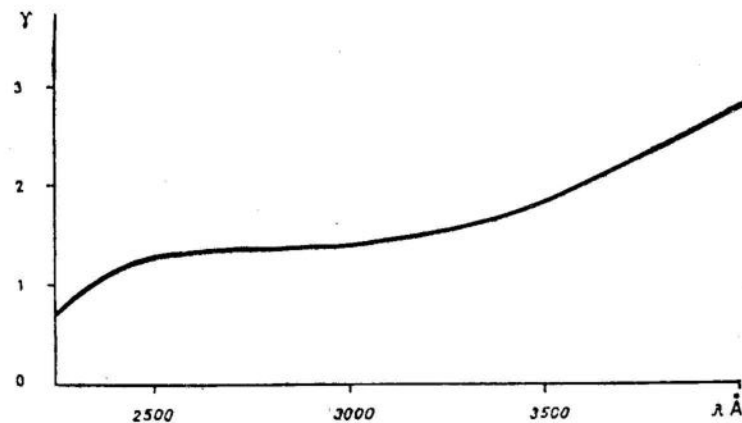


Рис. 53. Изменение коэффициента контрастности с длиной волны (пластинки спектральные тип II).

сти несколько уменьшается. Наибольшая контрастность обычно наблюдается в видимой области спектра (рис. 53). Коэффициент контрастности также увеличивается с увеличением времени проявления (рис. 54).

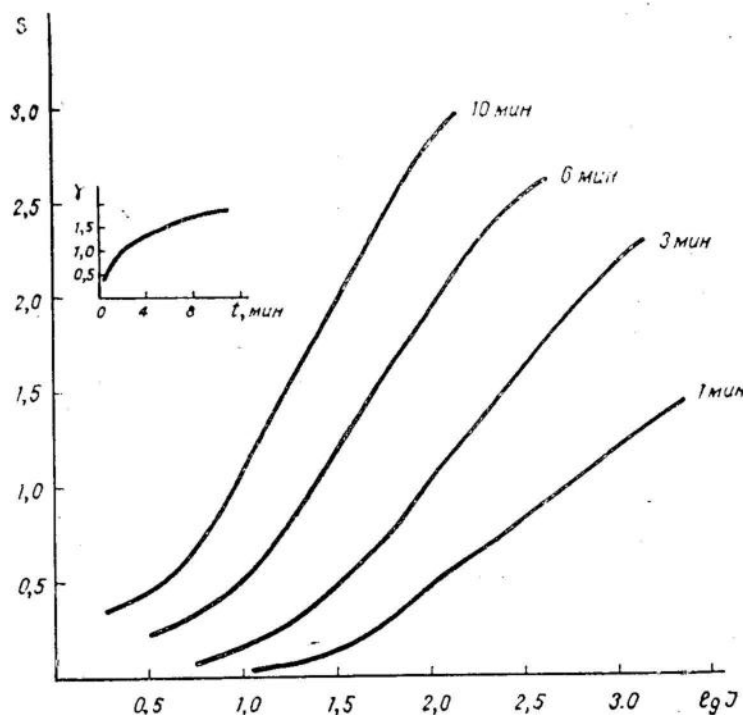


Рис. 54. Изменение характеристической кривой в зависимости от времени проявления (пластинки спектральные тип II,  $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ ).

Наивысшая чувствительность и точность определений достигается при работе на фотопластинках с высоким контрастом, которыми целесообразно пользоваться во всех случаях, когда условия съемки позволяют получать на них достаточно интенсивные спектры. Однако когда не удается обеспечить достаточную освещенность фотопластинки (работа на приборах с малой светосилой, съемка в высших порядках на дифракционных спектрографах, анализ малых навесок и т. д.), приходится применять высокочувствительные фотоэмульсии с небольшой контрастностью,

## Приготовление эталонов и выбор буферной смеси

Одним из первых вопросов, который нужно разрешить перед проведением анализа, является обеспечение необходимым набором эталонов. Последние служат для оценки концентрации примесей, по ним устанавливается чувствительность обнаружения элементов и производится наиболее быстро выбор линий для анализа.

Эталонные, применяемые для анализа, должны быть однородными по всему объему и иметь точно установленное содержание определяемых элементов. По своему основному составу они должны соответствовать анализируемым пробам и охватывать необходимый интервал концентраций исследуемых примесей. Необходимо также, чтобы ход испарения элементов из эталонов и природных образцов был максимально близким.

Обычно эталоны готовятся путем смешивания солей или окислов тех или иных элементов с основой, приближающейся к составу руд. Однако такой способ не всегда является удовлетворительным ввиду различного поведения элементов при их испарении из эталонов и природных образцов. Для устранения этого явления иногда рекомендуется синтетические смеси подвергать дополнительной обработке путем прессования при больших давлениях и длительного нагревания до высоких температур [14].

Лучшие результаты дает применение эталонов, в состав которых анализируемые элементы входят в виде природных минералов, наиболее распространенных в рудах. В качестве основы также лучше использовать пустую породу изучаемого месторождения.

Наиболее строго отвечают составу проб эталоны, подобранные из образцов руды, подвергаемой исследованию. При этом необходимо иметь надежные результаты химического анализа выбранных эталонов, что является сложной задачей. Кроме того, не всегда можно подобрать образцы, содержащие примеси в нужном интервале концентраций. В связи с этим область применения эталонов такого типа сравнительно ограничена. Отсюда следует, что изготовление качественных эталонов на большое число элементов является весьма трудной задачей.

Приготовление эталонов наиболее рационально производить следующим образом. Прежде всего должны быть



изготовлены исходные эталоны с максимальной концентрацией определяемых элементов. Для изготовления исходного эталона в выбранную основу вводится анализируемый элемент в форме природного соединения (касситерит, берилл, циркон, сподумен и др.). Например, в качестве исходного эталона для определения олова в рудах рекомендуется смесь касситерита ( $\text{SnO}_2$ ) с силикатной породой, содержащая 10—20% олова. Если элемент встречается достаточно часто в виде ряда минералов, весьма различных по своим физико-химическим свойствам, может возникнуть необходимость изготовления нескольких исходных эталонов. Труднолетучие элементы (Zr, Hf, Ta, Nb, Rf и др.) можно вводить в эталоны в виде искусственных соединений, например окислов.

Путем разбавления исходного эталона пустой породой заранее выбранного состава готовятся рабочие эталоны. Можно рекомендовать изменение концентрации элементов в эталонах в следующем порядке: 10; 3; 1; 0,3; 0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001; 0,0003; 0,0001%. Породы, составляющая основу для рабочих эталонов, должна предварительно проверяться спектральным методом на чистоту в отношении определяемых примесей. Если не удастся подобрать пустую породу, можно применять основу, содержащую небольшое количество исследуемых элементов. В этом случае необходимо фотографировать ее спектр рядом со спектрами эталонов, приготовленных на той же основе, для приближенного учета начальной концентрации примеси.

При проведении анализа на несколько элементов необходимо стремиться к использованию минимального числа эталонов, что достигается составлением эталонов, содержащих одновременно ряд примесей. Концентрации различных элементов в эталонах не всегда могут быть одинаковыми, соотношение между ними выбирается исходя из состава проб. Рационально в состав таких эталонов вводить элементы, обычно встречающиеся в рудах совместно, например литий, рубидий и цезий, вольфрам, молибден и олово. Для определения редких земель составляются две или более серии эталонов. В частности, одна серия может включать элементы лантан, церий, празеодим, неодим, самарий и европий в концентрациях, соответствующих их содержанию в минералах цериевой группы, а другая серия

— элементы, входящие в минералы иттриевой группы. Возможны и другие комбинации, выбираемые в зависимости от особенностей состава анализируемых проб. Хранить эталоны лучше в стеклянной посуде.

После изготовления эталонов обязательно должна быть проверена их пригодность для анализа. Проверка производится прежде всего путем исследования их однородности и закономерного изменения концентрации примесей в серии эталонов. Для этого спектры всех эталонов фотографируются на одной и той же пластинке, по несколько раз каждый, в порядке возрастающей концентрации, после чего производится сравнение интенсивностей соответствующих линий определяемых элементов. Указанные интенсивности должны быть одинаковыми в одних и тех же эталонах и показывать постепенное изменение при переходе к каждому последующему эталону.

Кроме того, необходимым условием пригодности эталонов для анализа является соответствие характера испарения элемента из эталона и исследуемого природного образца. Ввиду того, что эталон представляет собой механическую смесь соединений элементов, возможно более или менее существенное различие их испарения из эталонов и природных образцов. Это особенно проявляется при определении летучих элементов, входящих в кристаллическую решетку минералов в виде изоморфных примесей. Данное явление усугубляется в случае анализа веществ, возгоняющихся без образования расплава. Например, при определении кадмия и ртути в сфалеритах установлено, что длительность испарения одинаковых количеств указанных элементов из синтетических эталонов и образцов резко отличается, что приводит к значительному различию интенсивности спектральных линий. Из сфалерита кадмий и ртуть поступают в пламя источника постепенно, по мере разрушения кристаллической решетки  $\text{ZnS}$ , вместе с цинком. В искусственных эталонах кадмий и ртуть испаряются быстро и дают менее интенсивные линии, что приводит к большим погрешностям анализа (рис. 55). Поэтому для окончательной оценки пригодности эталонов рекомендуется предварительно проводить их сравнение с природными образцами путем последовательного фотографирования спектров в различные моменты испарения пробы. Необходимо, чтобы время испарения элемента из эталонов и образцов практически совпадало. Эти особенности должны

учитываться при выборе эталонов, чтобы избежать погрешностей при анализе.

Во многих случаях для улучшения результатов анализа исследуемые пробы и эталоны разбавляются некоторыми

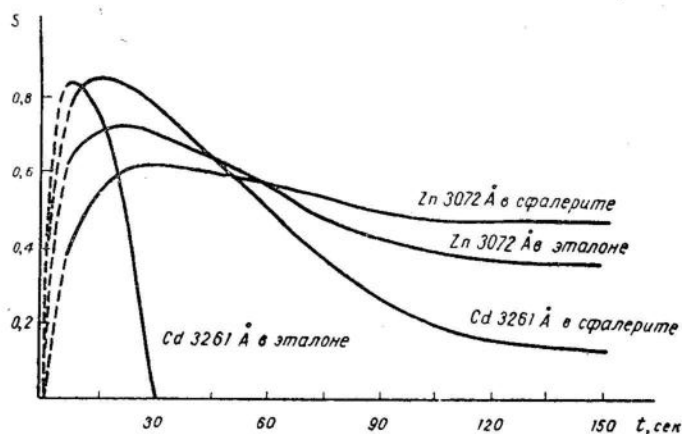


Рис. 55. Кривые испарения кадмия и цинка из сфалеритов и синтетических эталонов.

веществами, получившими название буферных смесей. Применение буферных смесей является весьма эффективным средством уменьшения влияния состава проб на интенсивность спектральных линий. Разбавление проб приводит к уравниванию их состава и стабилизации температуры разряда. При этом смесь должна быть подобрана так, чтобы были созданы условия, благоприятные для возбуждения линий анализируемого элемента. В частности, для элементов с низкими потенциалами ионизации — цезия, рубидия, лития, галлия, таллия, индия и других, как уже отмечалось, выгодно разбавлять анализируемые образцы солями щелочных металлов (калия, натрия), снижающих температуру дуги. Для других элементов (As, Zn, Cd, Hg, Р и др.) присутствие в разряде больших количеств паров щелочных металлов снижает интенсивность аналитических линий, и их использование в качестве буферных смесей нежелательно. Поэтому приходится применять для разбавления вещества с более высокими потенциалами ионизации (кварц, окись свинца, окись цинка, угольный поро-

шок и др.), хотя уравнивания условий возбуждения в этом случае достигнуть значительно труднее.

Разбавление буферной смесью дает также возможность улучшить условия испарения проб. Так, например, добавление в пробу угольного порошка препятствует разбрызгиванию вещества, образованию корольков и способствует быстрому и равномерному испарению многих элементов. Наиболее существенное воздействие на процессы испарения буферные смеси оказывают в тех случаях, когда в результате химических реакций в электроде и образования новых соединений резко изменяется летучесть анализируемых или мешающих элементов. Это позволяет отогнать определяемые элементы из менее летучей основы и повысить чувствительность анализа. В этом случае при выборе буферной смеси главное значение имеют ее химические свойства.

Вещества, входящие в состав буферной смеси, должны обладать простыми спектрами, чтобы избежать наложения их линий на аналитические линии примесей. Кроме того, важно, чтобы на участке спектра, где расположены используемые для анализа линии, непрерывный фон, создаваемый излучением буферной смеси, был наименьшим. В этом отношении разбавление кварцем при работе в обла-

сти короче  $\lambda = 3000 \text{ Å}$ , где расположены молекулярные полосы SiO, неблагоприятно сказывается при обнаружении малых содержаний элементов. Наоборот, разбавление проб угольным порошком, который при поступлении в светящееся облако дуги почти не дает излучения в указанной области, не снижает чувствительности анализа.

Таким образом, к буферным смесям предъявляются разнообразные требования, которые часто трудно совместить, особенно когда нужно производить определение большой группы элементов. В то же время для отдельных элементов удается подобрать смеси, одновременно обеспечивающие благоприятные условия их испарения и возбуждения спектров в дуге. Например, при определении рения разбавление проб окисью свинца способствует его переводу в летучие кислородные соединения и быстрому испарению из кратера электрода. Кроме того, в присутствии больших количеств свинца устанавливается температура разряда, при которой интенсивность линий рения близка к



максимальной. Окись свинца задерживает также испарение мешающих элементов (Mn, Sr, Fe, Cr и др.).

При определении лутеция по линии 2615,42 Å подходящим для разбавления веществом оказывается угольный порошок, который восстанавливает этот элемент, улучшая его летучесть, и повышает температуру дуги, что благоприятно для возбуждения указанной линии, принадлежащей спектру иона. Однако для стабилизации температуры при использовании угольного порошка требуется слишком сильное разбавление. Поэтому целесообразно к угольному порошку прибавить какое-то количество легкоионизируемого вещества, например барита, хотя это несколько снизит температуру дуги.

Разбавление каждой пробы буферной смесью усложняет проведение анализа, и поэтому оно должно применяться лишь в тех случаях, когда это позволяет достигнуть значительных преимуществ. В литературе имеется много рекомендаций по выбору буферных смесей для решения различных конкретных задач. Однако этот материал еще мало обобщен и требует дальнейшей разработки.

#### Получение спектрограмм

**Введение пробы в источник.** Наиболее распространенным способом введения пробы в источник является ее испарение из углубления угольного электрода. Последний в дуге разогревается до высокой температуры, что обеспечивает полное испарение любых веществ. В очищенном виде угольные электроды имеют очень мало линий и пригодны для определения большинства элементов.

В настоящее время изготавливается несколько сортов спектральных углей, различающихся по содержанию в них примесей. Обычно для анализа руд и минералов используются угли сорта С-3, в которых присутствуют в небольших количествах кремний, магний, кальций, алюминий, железо, медь, титан и бор. Более чистыми являются угли С-2, в спектре которых появляются только линии бора и очень слабые линии кремния, меди и кальция. Для определения бора выпускаются угли высокой чистоты — С-1, практически свободные от примесей этого элемента. Чистоту электродов следует проверять путем фотографирования их спектра, подвергая выборочному контролю каждую партию углей.

Форма электродов должна способствовать равномерному и интенсивному испарению пробы из кратера. При спектральном анализе порошкообразных проб наибольшее распространение получил электрод (а), изображенный на рис. 56, что в значительной мере обусловлено простотой его изготовления. Глубина кратера может изменяться в соответствии с выбранной величиной навески. Иногда целесообразно стенки кратера делать более тонкими (до 0,25 мм), так как при этом значительно ослабляется молекулярный спектр соединений углерода [115]. Во многих случаях используется электрод с шейкой (б),

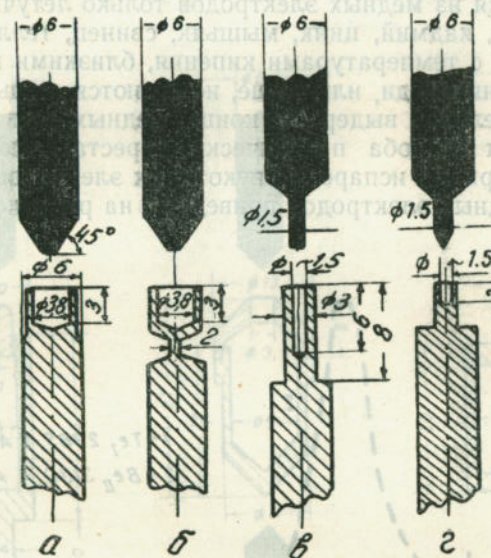


Рис. 56. Форма угольных электродов.

который обеспечивает более равномерное нагревание всей пробы и улучшает условия испарения. Особые преимущества такой электрод имеет при определении труднолетучих элементов, для которых увеличение скорости испарения весьма важно. Для проведения количественных анализов часто применяют электрод (в). Такая форма способствует устойчивому горению дуги и уменьшает фракционирование элементов. При анализе минералов, имею-



щихся в очень малом количестве, рекомендуется применять электрод (2), вмещающий навеску пробы 1—3 мг.

Кроме угольных электродов, в аналитической работе используются электроды, приготовленные из прутковой электролитической меди. Медные электроды позволяют освободиться от молекулярных полос циана и углерода ( $C_2$ ) и применяются при определении элементов, присутствующих в угольных электродах в виде примесей — бора, кремния и др. Необходимо отметить, что чувствительность определения многих элементов в медных электродах значительно ниже, чем в угольных, главным образом из-за неполного испарения анализируемого вещества. Хорошо испаряются из медных электродов только летучие элементы (ртуть, кадмий, цинк, мышьяк, свинец, теллур и др.). Элементы с температурами кипения, близкими к температуре кипения меди, или выше, испаряются лишь частично. При длительной выдержке концы медных электродов оплавляются и проба практически перестает поступать в разряд. Кривые испарения некоторых элементов из угольных и медных электродов приведены на рисунке 57.

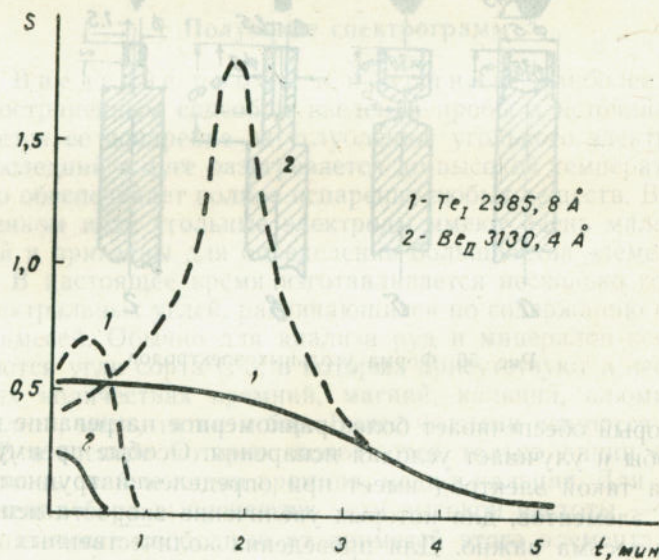


Рис. 57. Кривые испарения теллура (1% Те в сульфидной руде) и бериллия (1% Ве в кварце). — — — угольные электроды, — — — медные электроды.

Медные электроды изготавливаются из прутков диаметром 6—8 мм. Верхний электрод затачивается на полусферу, а в нижнем высверливается отверстие, в которое помещается исследуемое вещество. Для улучшения условий испарения глубина отверстия должна быть небольшой (1,5—2 мм). Лучшие результаты получаются при нанесении пробы на плоский торец нижнего электрода [77]. Используемые электроды легко восстанавливаются путем травления в разбавленной азотной кислоте и могут служить длительное время. Для анализа руд, пород и технологических продуктов применяется также вращающийся медный диск, на который проба наносится ровным слоем. В

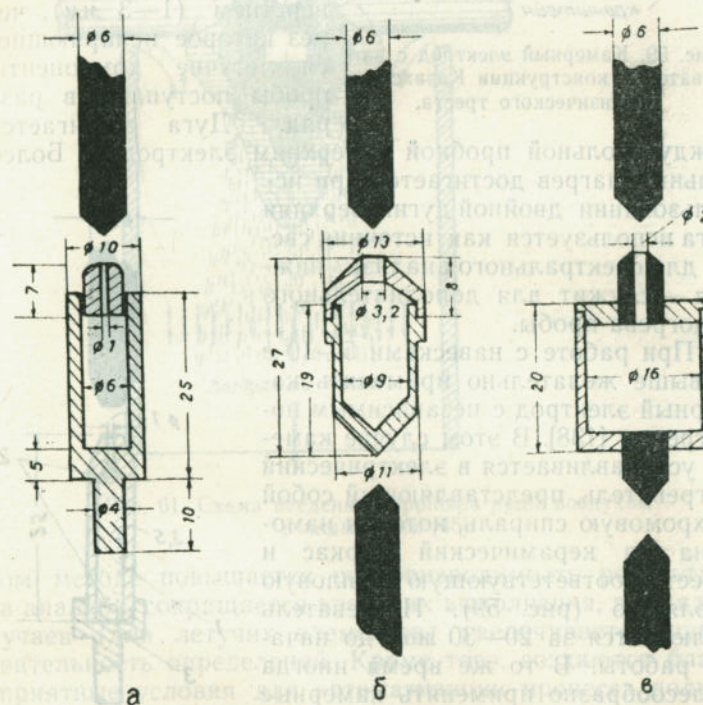


Рис. 58. Камерные электроды для испарения проб. а — графитовый электрод [144]; б — графитовый электрод с двойной дугой [164]; в — металлический электрод с двойной дугой.



этом случае не происходит оплавления электрода и условия испарения пробы улучшаются [45].

Для увеличения чувствительности определения летучих элементов применяются так называемые камерные электроды. Камерный электрод (рис. 58) представляет собой графитовый или металлический цилиндр, вмещающий большую навеску вещества. В верхнюю крышку цилиндра вставляется угольная пробка с небольшим внутренним отверстием (1—3 мм), через которое испаряющиеся летучие компоненты пробы поступают в разряд.

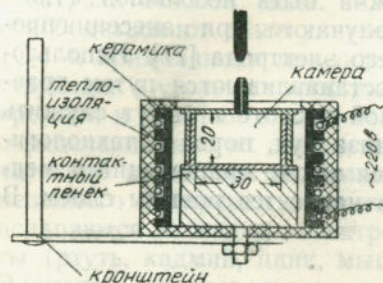


Рис. 59. Камерный электрод с нагревателем конструкции Казахского геофизического треста.

Дуга зажигается между угольной пробкой и верхним электродом. Более сильный нагрев достигается при использовании двойной дуги. Верхняя дуга используется как источник света для спектрального анализа, нижняя — служит для дополнительного подогрева пробы.

При работе с навесками 5—10 г и выше желательно применять камерный электрод с независимым подогревом [138]. В этом случае камера устанавливается в электрический нагреватель, представляющий собой нихромовую спираль, которая намотана на керамический каркас и имеет соответствующую тепловую изоляцию (рис. 59). Нагреватель включается за 20—30 мин до начала работы. В то же время иногда целесообразно применять камерные электроды малого размера (рис. 60), которые значительно проще в изготовлении и могут использоваться для массового анализа. Они вмещают 100 мг пробы и позволяют по-

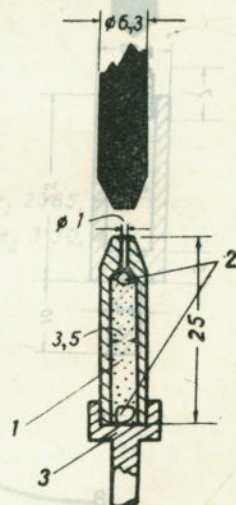


Рис. 60. Малый камерный электрод. 1 — пробка; 2 — тампоны из ваты; 3 — держатель электрода.

высить чувствительность определений в несколько раз [121].

Наряду с описанными выше способами в последние годы значительное распространение получил метод введения пробы в разряд потоком воздуха (рис. 61). При

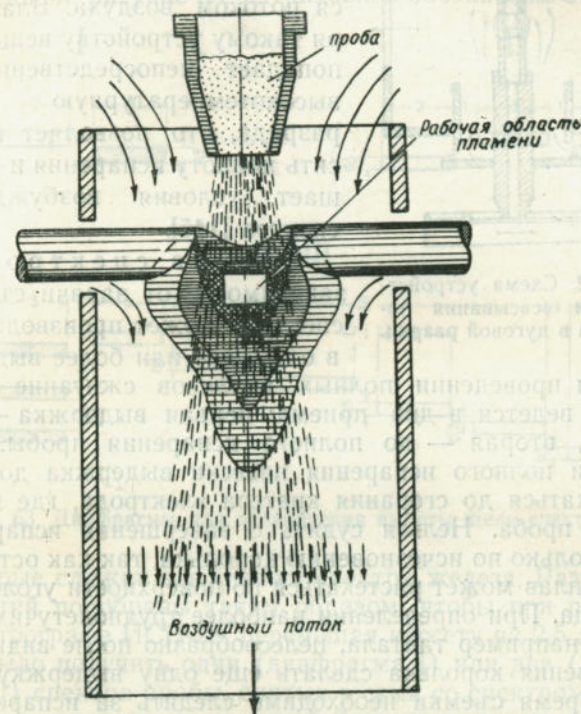


Рис. 61. Схема введения порошков руды воздухом в пламя дуги [45].

этом методе повышается воспроизводимость результатов анализа, сокращается время их выполнения, а в ряде случаев (для летучих элементов) увеличивается чувствительность определений. Кроме того, создаются благоприятные условия для автоматизации процесса получения спектрограмм. Существует несколько вариантов этой методики, подробно описанных в работах [127, 146]. Для решения многих аналитических задач большой интерес представляет также способ введения пробы в дуговой разряд через канал нижнего электрода (рис. 62).



Навеска тонкоизмельченной пробы размещается узкой полоской в желобке пластины или диска, которая медленно движется и постепенно подводит порошок к отверстию электрода, куда он всасывается потоком воздуха. Благодаря такому устройству вещество попадает непосредственно в высокотемпературную зону разряда, что позволяет повысить полноту испарения и улучшает условия возбуждения спектра [145].

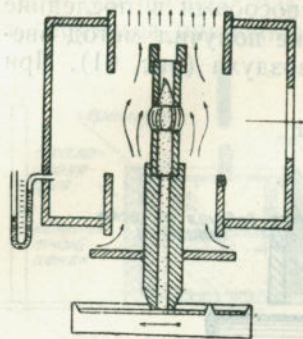


Рис. 62. Схема устройства для всасывания порошков в дуговой разряд.

Съемка спектров. В зависимости от задачи съемка спектров может производиться в одну, две или более выдержки. При проведении полных анализов сжигание проб обычно ведется в два приема: первая выдержка — 1—1,5 мин, вторая — до полного испарения пробы. Для гарантии полного испарения навески выдержка должна продолжаться до сгорания кратера электрода, где помещалась проба. Нельзя судить о завершении испарения пробы только по исчезновению королька, так как остаточный расплав может растекаться по поверхности угольного электрода. При определении наиболее труднолетучих элементов, например тантала, целесообразно после видимого исчезновения королька сделать еще одну выдержку.

Во время съемки необходимо следить за испарением пробы. В случае выброса ее из кратера анализ должен быть повторен. Явление выброса часто наблюдается при анализе проб, богатых алюминием (слюды, полевые шпаты) в конце выдержки, когда в кратере остается небольшой труднолетучий королек. Некоторые пробы могут также выбрасываться или разбрызгиваться в начале горения дуги в результате разложения веществ, сопровождающегося выделением значительного количества газообразных продуктов (железные руды, карбонаты и др.). Эти явления устраняются при разбавлении проб соответствующими веществами или с помощью других приемов [44, 57].

Спектр каждой пробы фотографируется в стык со спектром железа, который необходим для расшиф-

ровки спектрограмм. Для этого перед щелью спектрографа устанавливается дуга с железными электродами. Фотографирование спектра железа производится с короткой выдержкой (3—5 сек) при малой силе тока. Различные типы диафрагм, рекомендуемых для этой цели, изображены на рисунке 63. Штриховкой обозначены отверстия,

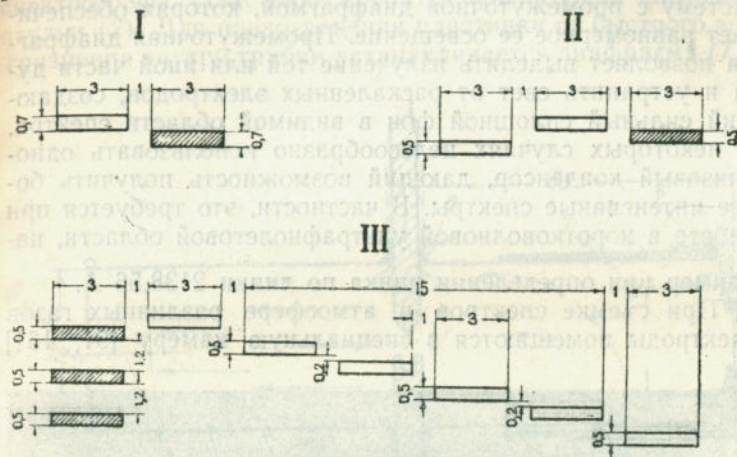


Рис. 63. Диафрагмы для ограничения высоты щели спектрографа.

которые служат для съемки спектра железа. Размеры отверстий подобраны таким образом, чтобы при работе на спектрографе ИСП-28, перемещая кассету на 2,5 мм, можно было получить один (диафрагма I) или два (диафрагма II) спектра пробы, снятых в стык со спектром железа. Всего на пластинку шириной 9 см помещается соответственно 27 или 54 спектра образцов. Применение диафрагмы III (с перемещением кассеты на 7,5 мм) еще более сокращает время, затрачиваемое на съемку спектра железа. В случае анализа однообразных проб, например при металлотрической съемке, спектр железа можно фотографировать на пластинке только один раз в стык со спектром одной из проб.

Наряду со спектрами проб, на той же спектрограмме должны быть сняты спектры соответствующих эталонов. При выборе эталонов следует руководствоваться указаниями, приведенными в предыдущем разделе. Эталоны должны содержать интересные элементы и включать интер-



вал ожидаемых концентраций. При этом необходимо ограничиться минимальным числом эталонов. Выбранные эталоны располагаются по возрастающим концентрациям примесей и фотографируются вместе с исследуемой партией образцов.

Для освещения щели обычно применяют трехлинзовую систему с промежуточной диафрагмой, которая обеспечивает равномерное ее освещение. Промежуточная диафрагма позволяет выделить излучение той или иной части дуги и устранить свет от раскаленных электродов, создающий сильный сплошной фон в видимой области спектра. В некоторых случаях целесообразно использовать однолинзовый конденсор, дающий возможность получить более интенсивные спектры. В частности, это требуется при работе в коротковолновой ультрафиолетовой области, например при определении цинка по линии  $2138,56 \text{ \AA}$ .

При съемке спектров в атмосфере различных газов электроды помещаются в специальную камеру [91, 161]

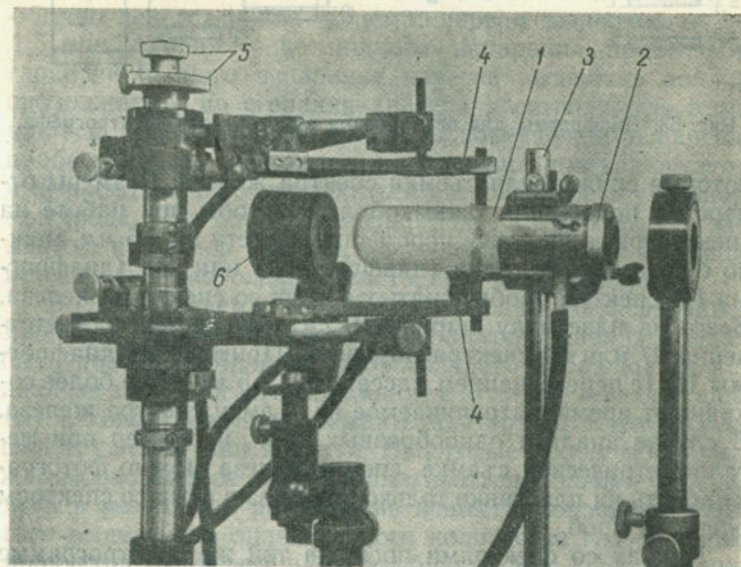


Рис. 64. Установка для осуществления разряда в различных газовых средах. 1 — кварцевая трубка; 2 — цанговая втулка с кварцевым окошком; 3 — штатив для крепления трубки; 4 — зажимы; 5 — регулировочные винты; 6 — проекционное устройство.

или обдуваются потоком газа [71]. Удобной для проведения спектральных анализов является камера, приведенная на рисунках 64 и 65. Она представляет собой кварцевую трубку диаметром 32 мм и длиной 130 мм. Передний конец трубки (1) закрыт плоскопараллельной кварцевой пластинкой, через которую производится освещение щели спектрографа. Пластика крепится при помощи цанговой втулки (2). Для предохранения пластинки от быстрого загрязнения внутри трубки устанавливается диафрагма (7).

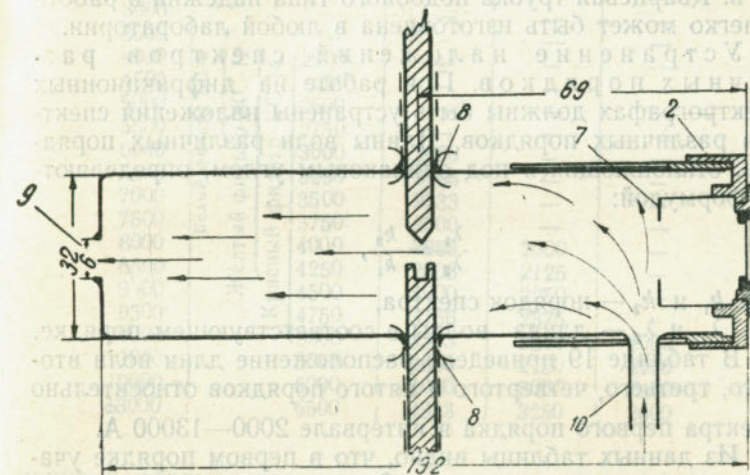


Рис. 65. Схематический чертеж трубки.

Для помещения угольных электродов в трубку имеются отверстия (8), расположенные друг против друга. Размер отверстий должен быть несколько больше диаметра электродов, что облегчает их установку. Трубка помещается на небольшом штативе (3). Угольные электроды укрепляются в вертикальном положении посредством зажимов (4). Конструкция зажимов позволяет производить быструю смену электродов. Сближение и разведение электродов осуществляется при помощи регулировочных винтов (5). Проверка положения электродов перед включением дуги производится с помощью проекционного устройства (6), расположенного позади трубки. Свет от лампочки параллельным пучком проходит через отверстие в трубке (9), освещает концы электродов и дает их теневое



изображение на экране промежуточной диафрагмы осветительной системы спектрографа. Газ поступает в трубку из баллона через нижнее отверстие (10), расположенное вблизи окошка, обтекает электроды и вытесняет продукты горения из камеры. Выходит газ через отверстие (9) и частично в зазоры вокруг электродов. Скорость потока газа контролируется открытым водяным манометром. Вытеснение воздуха из трубки осуществляется путем продувки камеры газом в течение нескольких секунд до включения дуги. Кварцевая трубка подобного типа надежна в работе и легко может быть изготовлена в любой лаборатории.

Устранение наложений спектров различных порядков. При работе на дифракционных спектрографах должны быть устранены наложения спектров различных порядков. Длины волн различных порядков, отклоняющихся под одинаковым углом, определяются формулой:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{k_2}{k_1},$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — порядок спектра,

$\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — длина волны в соответствующем порядке.

В таблице 19 приведено расположение длин волн второго, третьего, четвертого и пятого порядков относительно спектра первого порядка в интервале 2000—13000 Å.

Из данных таблицы видно, что в первом порядке участок спектра от 2000 до 4000 Å полностью свободен от наложений спектров высших порядков; на участок от 4000 до 6000 Å накладывается ультрафиолетовый спектр второго порядка, который легко устраняется с помощью стеклянного фильтра (тонкая стеклянная пластинка), устанавливаемого перед щелью. На область от 6000 до 10000 Å накладывается ультрафиолетовый спектр II, III, IV порядков и часть видимого спектра второго порядка, которые могут быть устранены цветными светофильтрами. Комплект таких светофильтров прилагается к каждому спектрографу. Их области поглощения отмечены в таблице фигурной скобкой. Таким образом, освобождение от наложений при работе в первом порядке не представляет особых затруднений.

Устранение наложений на спектр второго порядка сопряжено с некоторыми трудностями, так как здесь одновре-

Таблица 19  
Относительное расположение спектров I—V порядков

| Порядок спектра |    |      |      |      |
|-----------------|----|------|------|------|
| I               | II | III  | IV   | V    |
| Длины волн, Å   |    |      |      |      |
| 2000            | —  | —    | —    | —    |
| 3000            | —  | —    | —    | —    |
| 3500            | —  | —    | —    | —    |
| 4000            | —  | —    | —    | —    |
| 4500            | —  | —    | —    | —    |
| 5000            | —  | —    | —    | —    |
| 5500            | —  | —    | —    | —    |
| 6000            | —  | 2000 | —    | —    |
| 6500            | —  | 2166 | —    | —    |
| 7000            | —  | 2333 | —    | —    |
| 7500            | —  | 2500 | —    | —    |
| 8000            | —  | 2666 | 2000 | —    |
| 8500            | —  | 2833 | 2125 | —    |
| 9000            | —  | 3000 | 2250 | —    |
| 9500            | —  | 3166 | 2375 | —    |
| 10000           | —  | 3333 | 2500 | 2000 |
| 11000           | —  | 3666 | 2750 | 2200 |
| 12000           | —  | 4000 | 3000 | 2400 |
| 13000           | —  | 4333 | 3250 | 2600 |

менно накладывается интенсивная длинноволновая часть первого порядка и ультрафиолетовая часть высших порядков. Область спектра 2500—3500 Å во втором порядке свободна от наложений при съемке на несенсибилизированных фотоматериалах, так как в этом случае налагающиеся спектры первого порядка (5000—7000 Å) и третьего порядка (2000—2300 Å) на пластинке не появляются. В области длиннее  $\lambda = 3500$  Å спектр первого порядка не появляется при работе на пластинках, не чувствительных к инфракрасному свету (спектральные тип II, изоорто, изохром и др.), спектры высших порядков поглощаются стеклянным светофильтром.

При работе во втором порядке в области короче  $\lambda = 2500$  Å на фотопластинках спектральные тип I, тип II и тип III налагается интенсивный спектр первого порядка с



длинами волн меньше  $5000 \text{ \AA}$ , который можно устранить с помощью специальных светофильтров, имеющих полосу поглощения в видимой области, но прозрачных для ультрафиолетового света. Для этой цели пригодны некоторые жидкие и газообразные светофильтры. В частности, можно использовать раствор сернокислого кобальта ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) в дистиллированной воде. Раствор помещается в кварцевую кювету, которая устанавливается перед щелью спектрографа. Этот фильтр поглощает свет в области  $4400\text{--}5600 \text{ \AA}$  и позволяет работать во втором поряд-

ке до длины волны  $2275\text{--}2300 \text{ \AA}$ . На рисунке 66 дана кривая поглощения этого раствора для кюветы толщиной  $1 \text{ см}$ . В качестве светофильтров применяются также пары брома, имеющие широкую полосу поглощения в видимой области спектра. Для устранения наложений в третьем

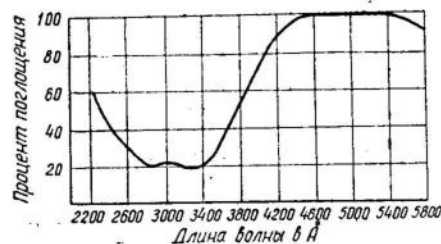


Рис. 66. Кривая поглощения раствора сернокислого кобальта ( $600 \text{ г CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  на  $1 \text{ л}$  воды, толщина поглощающего слоя  $1 \text{ см}$ ).

порядке могут быть использованы газообразный хлор, раствор сернокислого никеля и другие. Некоторые данные по светофильтрам для ультрафиолетовой области приведены в статьях [75, 133]. В отдельных случаях работу можно вести без устранения наложений спектров различных порядков, особенно при анализе веществ с простыми малолинейчатыми спектрами. Для облегчения расшифровки здесь может быть использована цветная фотография [73].

### Расшифровка спектрограмм

Важным этапом изучения состава руд, завершающим весь процесс анализа, является расшифровка спектрограмм и оценка содержания элементов в пробах. Расшифровка должна быть проведена таким образом, чтобы полу-

чить наиболее полные данные о составе проб и использовать все сведения, зафиксированные на спектрограмме, представляющие интерес для решения данной аналитической задачи.

Успешное проведение расшифровки во многом зависит от правильного выбора линий, по которым ведется определение элементов. Для анализа совершенно не требуется производить идентификацию всех линий, появляющихся на спектрограммах. Обычно для этой цели достаточно нескольких аналитических линий, которые должны быть выбраны так, чтобы обеспечить надежное установление присутствия элемента в пробе и определение его концентрации.

В первую очередь для анализа используются наиболее чувствительные линии, появляющиеся в спектре при минимальных концентрациях. Отсутствие этих линий означает, что концентрация элемента в пробе находится ниже предела чувствительности анализа и он не может быть обнаружен при данных условиях работы. С другой стороны, появление в спектре хотя бы одной линии определяемого элемента свидетельствует о его присутствии в анализируемом веществе. Однако не всегда удается надежно установить принадлежность появившейся на спектрограмме линии, что связано с возможным наложением линий других элементов, имеющих близкие длины волн. Поэтому для анализа надо выбирать такие линии, которые в данных условиях имели бы наименьшее число наложений. Надежность определений значительно увеличивается, если имеется возможность установить наличие в спектре нескольких линий данного элемента.

Выбор наиболее подходящих для обнаружения элемента линий определяется составом анализируемых веществ, свойствами спектрального прибора и условиями проведения анализа. В приложении 3 приведены длины волн чувствительных линий 63 элементов, рекомендуемых для их обнаружения при работе на кварцевом спектрографе средней дисперсии (ИСП-28) в обычных условиях анализа. Элементы расположены в порядке возрастания длин волн основных аналитических линий. Для каждой линии указаны длина волны, принадлежность ее нейтральному атому или иону и ориентировочная чувствительность в угольной дуге. Для многих линий отмечены также наложения линий других элементов, существенно затрудняю-



шие проведение анализа. Для более детального исследования наложений следует обращаться к таблицам спектральных линий [20, 64]. Кроме того, для каждого элемента приводится по несколько дополнительных линий, необходимых для контроля.

При проведении полного анализа просмотр спектрограмм удобно производить начиная с коротковолновой области спектра. Если в исследуемом спектре отсутствует основная линия, то это означает, что данный элемент в пробе не содержится (в пределах чувствительности метода) и нужно перейти к следующему элементу, указанному в таблице. Если основная линия обнаружена, то для окончательного решения вопроса о наличии соответствующего элемента в пробе необходимо убедиться в отсутствии мешающих элементов и проверить появление в спектре контрольных линий. Когда основной линией пользоваться невозможно из-за наложений и помех со стороны мешающих элементов, анализ ведется по соответствующим контрольным линиям. Длины волн контрольных линий, имеющих значительно меньшую чувствительность, чем основная, обозначены курсивом.

Аналитические линии элементов, обнаружение которых удобно производить на стеклянном спектрографе, приведены в приложении 4. При работе на спектрографе ДФС-13 в области 3000—3500 Å при дисперсии 2 Å/мм для определения малых концентраций элементов можно пользоваться линиями, представленными в приложении 5. Аналогичные таблицы целесообразно составить и для других областей спектра.

Наиболее чувствительными линиями пользуются главным образом для определения малых содержаний элементов. При повышенных концентрациях эти линии становятся слишком интенсивными и практически не пригодными для проведения анализа, что связано не только с самопоглощением, но и трудностью оценки больших почернений. В таких случаях следует проводить определение по более слабым линиям, причем последние также должны быть по возможности свободны от наложений. Например, определение повышенных количеств бария не может производиться по его чувствительным линиям Ba 4934,086 и 2347,577 Å. Список линий, рекомендуемых для прове-

дения анализа на спектрографе ИСП-28 с указанием их чувствительности, приводится при рассмотрении методики определения отдельных элементов.

Наличие наложений на аналитические линии еще не исключает возможности их использования для анализа. В большинстве случаев сравнительно простыми приемами удается установить принадлежность этих линий тому или иному элементу. Для этого, во-первых, необходимо по более интенсивным линиям установить, присутствует ли мешающий элемент в количествах, при которых должна появиться линия, накладывающаяся на аналитическую. Отождествление линий облегчается, если анализируемый и мешающий элементы обладают различной летучестью и интенсивность их спектров по-разному изменяется в про-

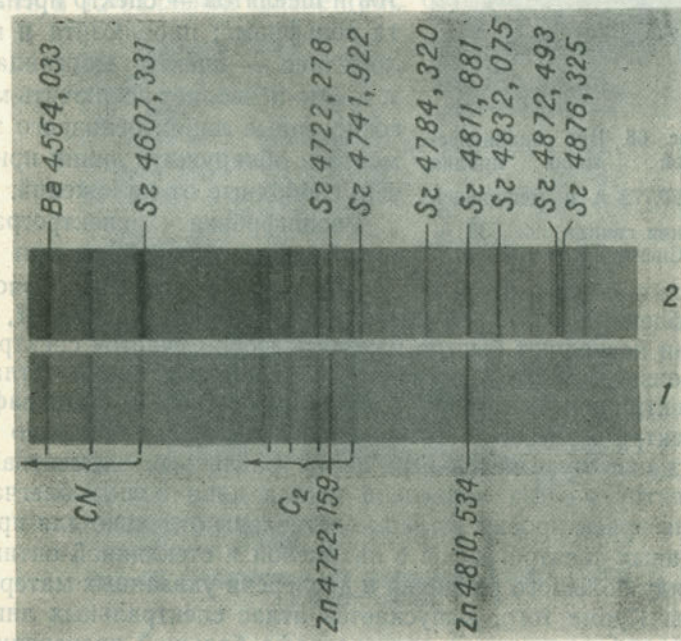


Рис. 67. Фотография участка спектра пробы, содержащей цинк и стронций. 1 — первая экспозиция; видны аналитические линии цинка 4810,534 и 4722,159 Å, мешающие линии стронция отсутствуют. 2 — вторая экспозиция; в спектре появляется интенсивная линия Sr 4607,331 Å и мешающие линии Sr 4811,881 и 4722,278 Å.



пессе испарения пробы в дуге (рис. 67). Иногда можно отличить линии исследуемого и мешающего элементов благодаря различию в их структуре или форме, особенно при работе на спектрографах большой дисперсии (рис. 68). При анализе руд и пород наибольшее внимание следует обращать на наложение линий распространенных элементов — железа, титана, марганца и др.

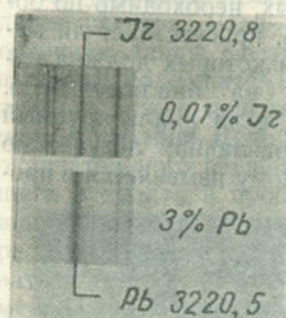


Рис. 68. Вид аналитической линии иридия 3220,772 Å и мешающей линии свинца 3220,538 Å. (Спектрограф ДФС-8).

Изучение проб со сложными многолинейчатыми спектрами облегчается, если рядом со спектром исследуемого минерала сфотографировать спектр элемента основы: например, при анализе вольфрамитов и шеелитов — спектр препарата вольфрама; пиролюзита и псиломелана — спектр марганца и т. д. Это позволяет исключить многочисленные линии основного элемента и обнаружить линии примесей, свободные от наложений.

Расшифровка спектрограмм значительно упрощается при использовании атласов спектральных линий, приспособленных к типовой отечественной аппаратуре [24, 27, 46]. Они позволяют быстро находить любой участок спектра и производить отождествление появившихся линий. Атласы спектральных линий представляют собой фотографии спектра железа, по отношению к которому показано положение чувствительных линий различных элементов. К спектру железа подведена шкала длин волн, облегчающая ориентировку. Атласы составлены отдельно для призматических спектрографов с кварцевой и стеклянной оптикой ввиду большого различия в дисперсии указанных материалов. Кроме того, выпускается атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа большой дисперсии.

Атлас для кварцевого спектрографа (ИСП-22, ИСП-28) охватывает область 2050—6900 Å и точно воспроизводит размеры и вид спектра, получаемого на этом приборе, при его рассмотрении под спектропроектором ПС-18. В нем представлены линии 72 элементов, которые позволяют ве-

сти анализ разнообразных веществ. Атлас для стеклянного спектрографа аналогичен описанному и предназначен для работы в области 3718—9010 Å на трехпризменном приборе ИСП-51 с камерой УФ-84. В атласе для дифракционного спектрографа представлена область от 2280 до 6450 Å, причем интервал длин волн до 5000 Å получен при дисперсии 4 Å/мм, а выше 5000 Å—8 Å/мм. Для всех линий, приведенных в атласах, рядом с символом элемента указаны последние цифры значения длины волны, округленные до 0,1 Å, принадлежность спектру нейтрально (I) или ионизованного (II, III) атомов и интенсивность в 12-балльной шкале (рис. 69). Интенсивность ли-

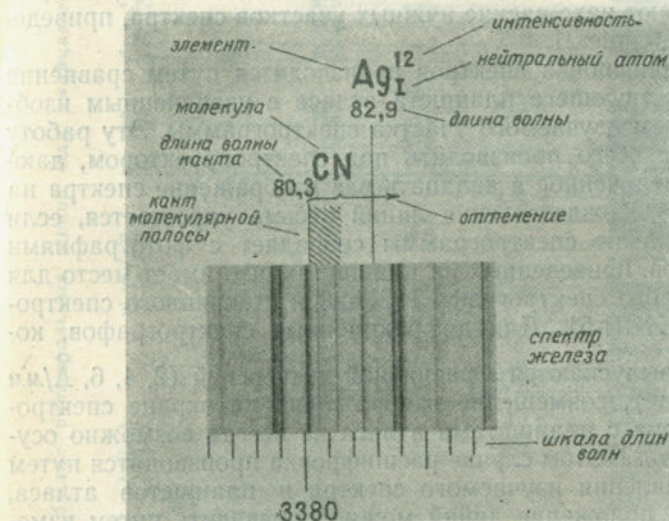


Рис. 69. Обозначения на планшетах атласа спектральных линий.

ний определена по их появлению в спектрах эталонов. Линиям, появляющимся при содержаниях элементов менее 0,0001%, приписана интенсивность 12, а при 10% и более — 1. Шкала интенсивности приведена в таблице 20.

Кроме линий, на планшетах атласа показано положение кантов наиболее интенсивных молекулярных полос. На рисунке 70 представлен вид одного из планшетов атласа.



Таблица 20  
Шкала интенсивности  
линий

| Интенсивность | Концентрация элемента, при которой появляется линия в спектре эталона, % |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 1             | >10                                                                      |
| 2-3           | 10-1                                                                     |
| 3-5           | 1-0,1                                                                    |
| 5-7           | 0,1-0,01                                                                 |
| 7-9           | 0,01-0,001                                                               |
| 9-11          | 0,001-0,0001                                                             |
| 12            | <0,0001                                                                  |

облегчают нахождение нужных участков спектра, приведенные в таблице 21.

Расшифровка спектров производится путем сравнения соответствующего планшета атласа с увеличенным изображением изучаемого участка спектрограммы. Эту работу удобнее всего производить под спектропроектором, дающим увеличенное в двадцать раз изображение спектра на экране. Отождествление линий весьма упрощается, если изображение спектрограммы совпадает с фотографиями спектров, приведенных на планшетах, что имеет место для кварцевого спектрографа ИСП-28 и стеклянного спектрографа ИСП-51. Для дифракционных спектрографов, ко-

торые выпускаются с различной дисперсией (2, 4, 6, Å/мм и другие), совмещение изображения на экране спектропроектора с планшетами атласа не всегда возможно осуществить. В этом случае расшифровка производится путем сопоставления изучаемого спектра и планшетов атласа. Иногда положение линий можно определить путем измерения расстояний от известных линий или характерных групп. Благодаря равномерности дисперсии дифракционных спектрографов это легко и достаточно точно производится с помощью масштабной линейки. Например, при дисперсии 2 Å/мм на экране спектропроектора (увеличение  $\times 20$ ) 1 ангстрем соответствует расстоянию в один сантиметр, а 0,1 ангстрема — расстоянию в один миллиметр.

Для идентификации линий редкоземельных элементов в спектрах, полученных на дифракционных спектрогра-

Для успешной расшифровки спектрограмм необходимо изучить спектр железа и запомнить характерные группы его линий в различных областях. Подробные фотографии спектра железа с указанием длин волн всех появившихся линий даны в атласах [22, 28, 60]. Один из планшетов атласа спектра железа приведен на рисунке 71. Характерные группы линий в спектре железа и некоторых распространенных элементов (кремния, магния, кальция, алюминия), а также канты полос циана, которые

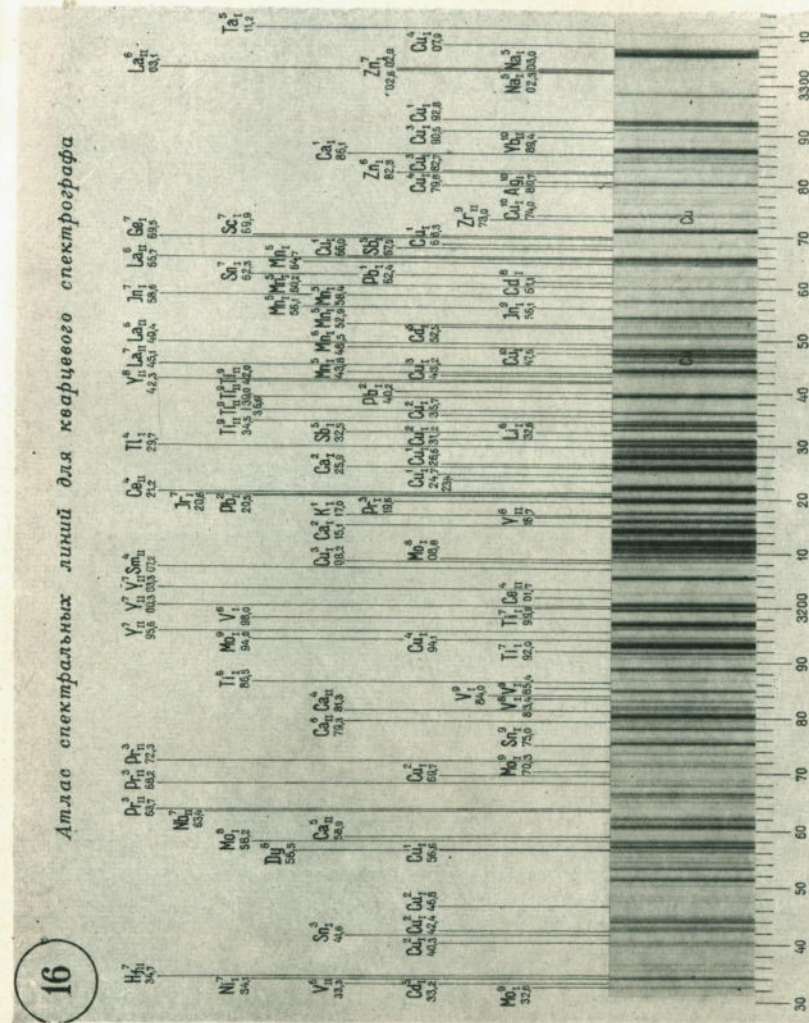


Рис. 70. Изображение планшета атласа.



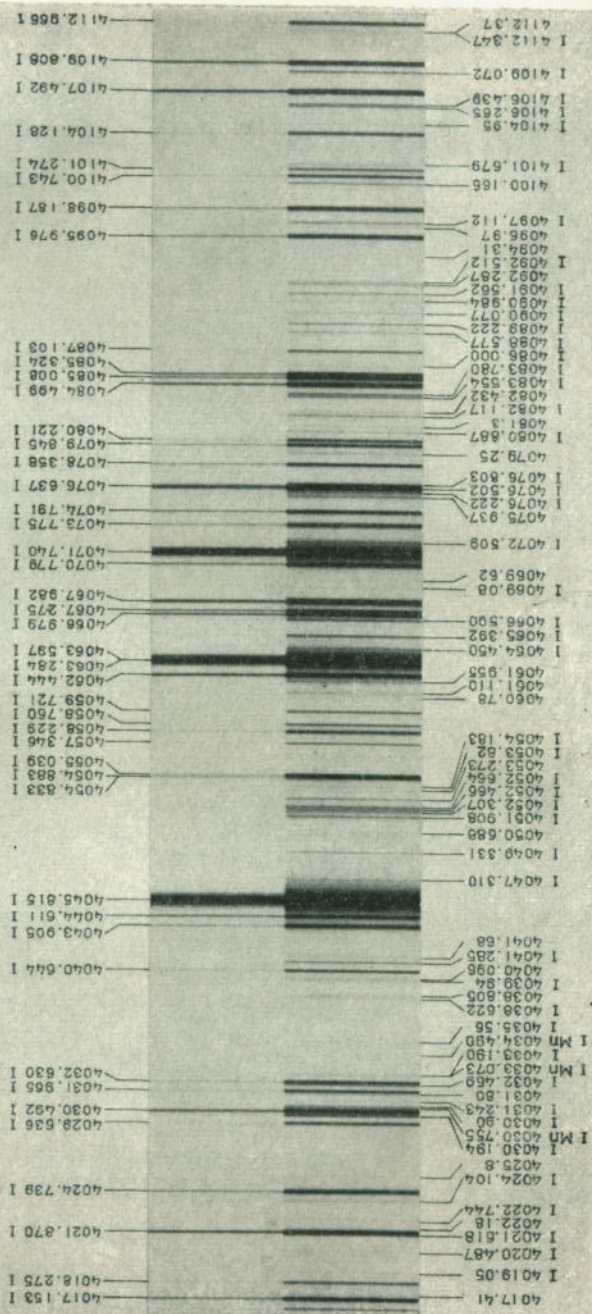


Рис. 71. Изображение планшета атласа.

Таблица 21

## Характерные группы спектральных линий

| Элемент | Участок спектра,<br>Å | Характеристика групп линий                                                    |
|---------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Fe      | 1946,3—1963,4         | Группа интенсивных линий, выделяющаяся на бедном линиями участке спектра      |
| Si      | 1977,0—1988,4         | Группа из шести интенсивных линий                                             |
| Fe      | 2084,2—2093,8         | Группа из пяти линий                                                          |
| Fe      | 2158,5—2160,0         | Группа густорасположенных линий                                               |
| Fe      | 2338,0—2348,3         | Группа интенсивных линий на сильном фоне                                      |
| Fe      | 2486,0—2487,4         | Пять равноотстоящих линий, справа группа густорасположенных интенсивных линий |
| Si      | 2506,9—2528,5         | Группа из шести интенсивных линий                                             |
| Fe      | 2598,4—2599,6         | Две интенсивные линии                                                         |
| Mg      | 2776,7—2783,0         | Группа из пяти равноотстоящих линий                                           |
| Mg      | 2852,1                | Интенсивные линии                                                             |
| Si      | 2881,6                |                                                                               |
| Fe      | 2866,5—2869,5         | Характерная группа линий                                                      |
| Al      | 3082,2—3092,7         | Интенсивный дублет                                                            |
| Fe      | 3099,9—3100,7         | Три интенсивные близко расположенные линии                                    |
| Ca      | 3158,8—3181,3         | Три линии                                                                     |
| CN      | 3590,5                | Кант молекулярной полосы                                                      |
| CN      | 3883,4                | Кант молекулярной полосы                                                      |
| Ca      | 3933,7—3968,5         | Интенсивные дублеты                                                           |
| Al      | 3944,0—3961,5         |                                                                               |
| Fe      | 4043,9—4045,8         | Группа из трех линий                                                          |
| CN      | 4216,0                | Кант молекулярной полосы                                                      |
| Fe      | 4525,2—4531,7         | Группа линий, выделяющаяся на бедном линиями участке спектра                  |
| CaO     | 5473,0                | Кант молекулярной полосы                                                      |
| Fe      | 6393,5—6430,9         | Группа интенсивных линий на бедном линиями участке спектра                    |

фах ДФС-3 и ДФС-13, выпущен специальный атлас [36]. В нем представлены интенсивные линии этих элементов в интервале длин волн 3156—4328 Å, за исключением участков 3490—3900 Å и 4050—4214 Å. К атласу также приложено краткое описание методики определения редких земель в сумме их окислов.

Определение содержания элементов производится путем сравнения интенсивности аналитических линий в спектрах проб и эталонов. Более точные результаты полу-



чаются, когда указанные спектры сняты на одной и той же пластинке. Проба по содержанию примеси приравнивается к одному из эталонов или занимает промежуточное положение между двумя рядом стоящими эталонами. Это дает возможность оценить концентрацию элемента в каждой пробе.

Точность анализов определяется влиянием различных факторов на интенсивность спектральных линий, а также способом оценки этих интенсивностей. Главным источником ошибок является некоторое несоответствие валового состава проб и эталонов, которое обычно наблюдается при анализе геологических проб, а также нестабильность источников возбуждения. Величина ошибки, вызываемой этими причинами, при полуколичественном анализе оканчивается сравнимой по порядку величины с определяемым содержанием [38]. В соответствии с этим оценка производится в трехкратной (0,0001; 0,0003; 0,001; 0,003; 0,01; 0,03; 0,1% и т. д.) или двухкратной (0,0001; 0,0002; 0,0005; 0,001; 0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1% и т. д.) шкале концентраций. Такую оценку при известном навыке можно легко производить визуально, причем, как показала практика, эта работа выполняется весьма быстро. При анализе однородных по минералогическому составу проб, например при металлометрической съемке, может быть достигнута более высокая точность. В этом случае интенсивность спектральных линий удобно определять с помощью ступенчатого ослабителя по методике, изложенной в работе [41]. Иногда ориентировочная оценка концентраций проводится по появлению в спектре линий различной чувствительности [123].

В связи с тем, что при полуколичественном анализе определение элементов ведется по абсолютным интенсивностям, возможны грубые ошибки в результате случайного ослабления спектров отдельных проб (например, при выборе вещества). Такие спектры выявляются по резкому уменьшению интенсивности линий основных компонентов, и для этих проб необходимо произвести повторную съемку.

Работа спектроскописта-аналитика контролируется по результатам анализа зашифрованных проб, представляющих собой эталонные образцы и повторные пробы. Известную часть проб целесообразно подвергать химическому анализу на отдельные элементы и полученные результаты сопоставлять с данными спектрального анализа.

## О чувствительности анализа

Исключительно важной задачей при проведении спектрального анализа руд и минералов является определение элементов, содержащихся в исследуемых пробах в виде малых примесей. В связи с этим большое значение имеет повышение чувствительности определений, особенно для редких и рассеянных элементов.

Принято различать абсолютную чувствительность — наименьшее обнаружимое количество вещества в весовых единицах, и относительную чувствительность — наименьшую концентрацию элемента в пробе, которая может быть обнаружена при анализе. Для спектрального анализа минерального сырья, когда в большинстве случаев имеется достаточное количество пробы, возможности метода наиболее удобно характеризовать относительной чувствительностью, которую обычно называют просто чувствительностью определения.

Относительная чувствительность спектрального анализа определяется отношением интенсивности аналитической линии к интенсивности фона вблизи нее. В соответствии с этим повышение чувствительности может быть достигнуто как путем увеличения интенсивности аналитических линий, так и путем уменьшения интенсивности фона спектрограммы. Первая из этих величин определяется свойствами атомов анализируемого элемента и условиями возбуждения, а вторая — главным образом свойствами элементов, составляющих основу пробы, и излучением вещества электродов и окружающей среды.

Элементы, энергия излучения которых концентрируется в небольшом числе интенсивных спектральных линий, определяются с высокой чувствительностью. Так, чувствительность определения меди по линии  $3247,540 \text{ \AA}$  (энергия возбуждения  $3,80 \text{ эв}$ , вероятность перехода  $1 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ) составляет  $0,00001\%$ , бериллия по линии  $2348,612 \text{ \AA}$  (энергия возбуждения  $5,25 \text{ эв}$ , вероятность перехода  $7,3 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ) —  $0,0001\%$  и т. д. Элементы с многолинейчатыми спектрами, у которых отсутствуют очень интенсивные линии (уран, самарий и другие), имеют сравнительно невысокую чувствительность определения. В электрической дуге с небольшой чувствительностью опре-



деляются также элементы, линии которых имеют высокий потенциал возбуждения. С увеличением энергии верхнего уровня резонансной линии на 1 эв чувствительность анализа так же, как и интенсивность линий (табл. 10), при прочих равных условиях, уменьшается приблизительно на порядок. Например, чувствительность определения селена

по линии 1960,26 Å, энергия возбуждения которой на 2,50 эв выше, чем у названной линии меди, составляет всего 0,003—0,01%. Такие элементы, как хлор, азот, фтор, энергии возбуждения резонансных линий которых превышают 9—10 эв, в электрической дуге на воздухе практически не обнаруживаются, так как интенсивность этих линий здесь будет в сотни тысяч и миллионы раз ниже, чем для легковозбудимых элементов. Повышения чувствительности определений таких элементов можно достигнуть в более высокотемпературных источниках — дуге в атмосфере аргона или гелия, искровом разряде и т. д. Для других элементов благоприятные условия для повышения интенсивности линий и получения высокой чувствительности определения, как уже отмечалось, обеспечиваются подбором соответствующей буферной смеси.

Рост интенсивности линий, происходящий при увеличении навески, светосилы прибора и т. д., обычно не приводит к повышению чувствительности определений, так как одновременно происходит увеличение интенсивности фона. В электрической дуге фон спектрограммы вызван молекулярными спектрами, излучением атомов вещества основы и электродов и излучением, возникающим при торможении электронов и рекомбинации их с ионами. В видимой и инфракрасной областях спектра фон обусловлен также излучением электродов и раскаленных твердых частиц.

В данном участке спектра интенсивность фона может изменяться в несколько раз, в зависимости от состава пробы, что показано на рисунке 72, где приведены регистрограммы участка спектра, полученного на спектрографе ИСП-28 при испарении различных веществ из угольных электродов. Из рисунка видно, что в ультрафиолетовой области значительный непрерывный фон характерен для элементов с низким потенциалом ионизации — калия, бария. Большой фон возникает вблизи интенсивных линий, как, например, вблизи линии свинца 2833,069 Å, магния

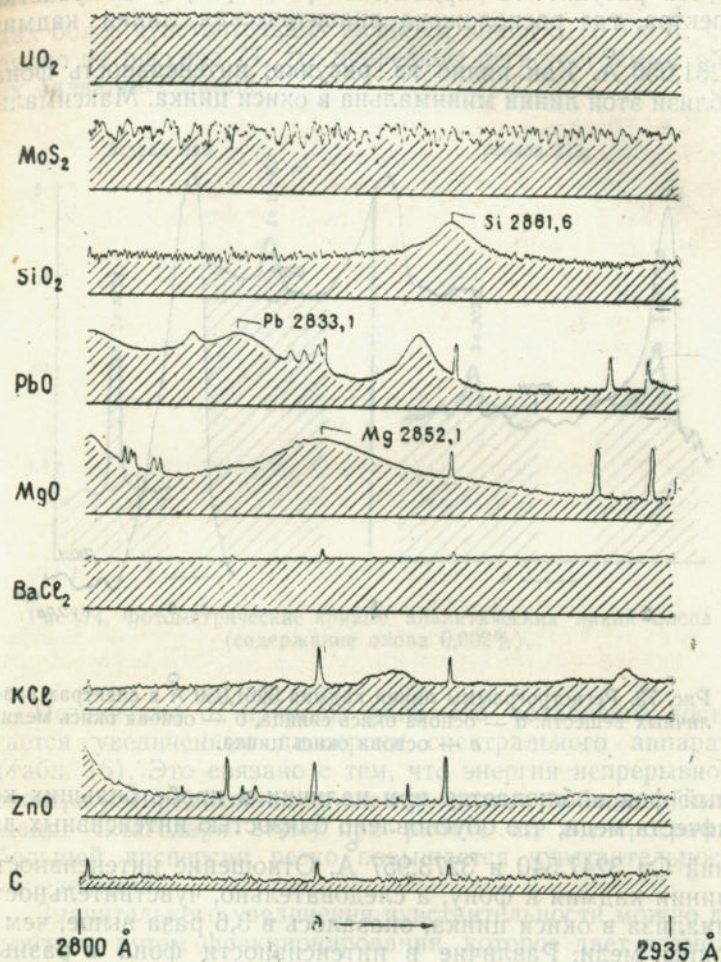


Рис. 72. Регистрограммы участка спектра угольной дуги при введении в нее различных веществ (спектрограф ИСП-28, дуга переменного тока 10а, выдержка 1,5 мин).

2852,120 Å, в области расположения молекулярных полос (например, SiO), а также для элементов с многолинейчатыми спектрами — молибдена, урана.



На рисунке 73 приведены регистрограммы участка спектра, где расположена аналитическая линия кадмия 3261,050 Å. Как видно из рисунка, интенсивность фона вблизи этой линии минимальна в окиси цинка. Максималь-

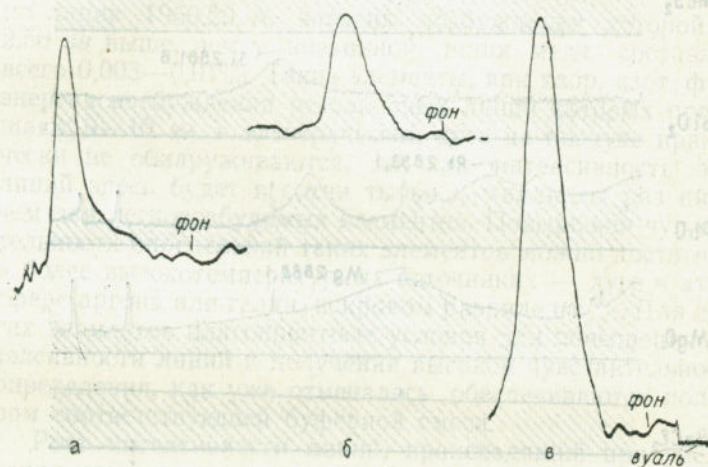


Рис. 73. Регистрограммы линии кадмия 3261,050 Å в спектрах различных веществ. а — основа окись свинца, б — основа окись меди, в — основа окись цинка.

ный фон наблюдается при наличии в пробе больших количеств меди, что обусловлено близостью интенсивных линий Си 3247,540 и 3273,957 Å. Отношение интенсивности линии кадмия к фону, а следовательно, чувствительность анализа в окиси цинка, оказалось в 3,6 раза выше, чем в окиси меди. Различие в интенсивности фона в разных участках может привести к тому, что более интенсивные линии оказываются в некоторых основах менее чувствительными. Так, отношение интенсивности самой сильной линии олова 3175,046 Å к интенсивности фона вблизи нее, при анализе проб, обогащенных свинцом, оказывается в несколько раз меньше, чем для более слабой линии Sn 3034,120 Å. Поэтому при использовании последней достигается наибольшая чувствительность определения оло-

ва в свинцовых минералах. Наоборот, в силикатных породах более чувствительной является линия 3175,046 Å, что видно из рисунка 74, где приведены регистрограммы обеих названных линий.

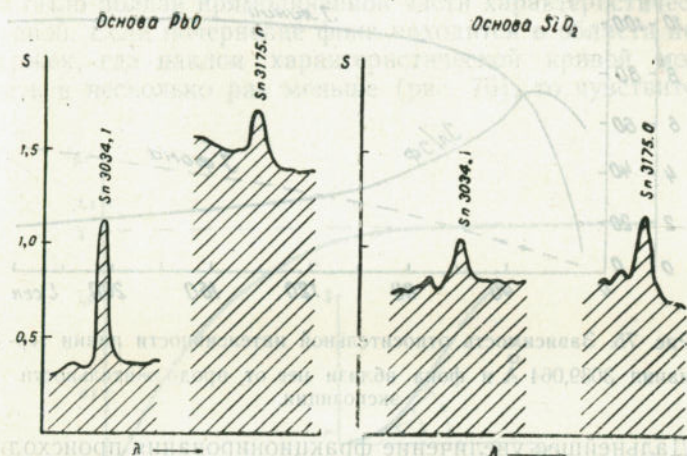


Рис. 74. Фотометрические кривые аналитических линий олова (содержание олова 0,002%).

Независимо от природы фона, его ослабление достигается увеличением дисперсии спектрального аппарата (табл. 16). Это связано с тем, что энергия непрерывного спектра распределяется на спектрограмме по большей площади. Благодаря этому при работе на спектрографах большой дисперсии резко повышается чувствительность определений.

Значительного увеличения чувствительности можно достигнуть путем фракционирования, которое дает возможность разделить спектры анализируемых элементов и основы и тем самым ослабить фон в исследуемом спектре. Поэтому, как указывалось, съемку обычно ведут в две или три выдержки. На рисунке 75 показано изменение интенсивности линии германия в образце природного минерала и непрерывного фона по мере испарения пробы. Отношение интенсивности линии к интенсивности фона максимально при экспозиции 30 сек, где оно равно 7,3. При полном испарении пробы это отношение уменьшается до 1,9.



Построение графиков, аналогичных приведенному, позволяет выбрать время экспозиции, при которой обеспечивается наивысшая чувствительность анализа.

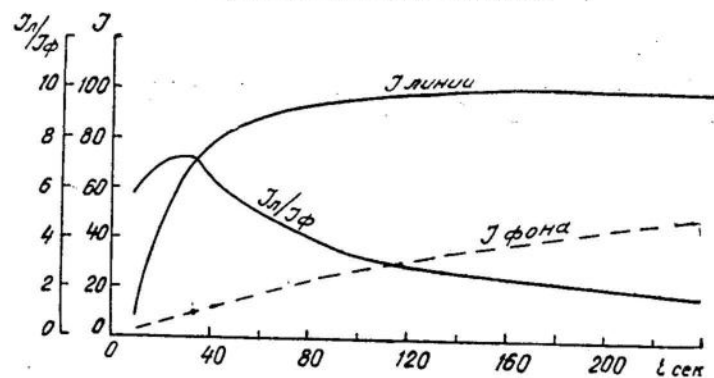


Рис. 75. Зависимость относительной интенсивности линии германия 3039,064 Å и фона вблизи нее от продолжительности экспозиции.

Дальнейшее увеличение фракционирования происходит при использовании камерных электродов и испарителя, которые позволяют повысить интенсивность линий некоторых элементов относительно фона в десятки и сотни раз. Большие возможности для повышения чувствительности дает комбинирование спектрального анализа с предварительным химическим или пробирным обогащением.

Ослабления фона, обусловленного наличием молекулярного спектра, во многих случаях можно достигнуть помещением источника возбуждения в соответствующую газовую атмосферу.

Кроме перечисленных факторов, чувствительность анализа зависит от возможности отличить малые различия в интенсивности линии и фона. При фотографической регистрации спектра эта величина существенным образом зависит от контрастности фотопластинок. Спектральную линию обычно удается обнаружить при визуальном наблюдении, если разница в почернении линии и фона составляет около 0,05. При контрастности фотопластинок  $\gamma = 1$  это будет соответствовать отношению интенсивности линии к интенсивности фона  $I_{\text{л}}/I_{\text{ф}} = 0,12$ , а при  $\gamma = 3$  — отношению  $I_{\text{л}}/I_{\text{ф}} = 0,04$ , т. е. относительная чувствительность анализа повысится в 3 раза. Поэтому в тех случаях, когда светоси-

ла спектрографа позволяет обеспечить достаточную освещенность фотопластины, желательно работать на фотоматериалах с наибольшей контрастностью. Важно также выбрать условия анализа (время проявления, ширину щели, способ ее освещения и т. д.) так, чтобы почернение фона было вблизи прямолинейной части характеристической кривой. Если почернение фона находится в области недодержек, где наклон характеристической кривой может быть в несколько раз меньше (рис. 76), то чувстви-

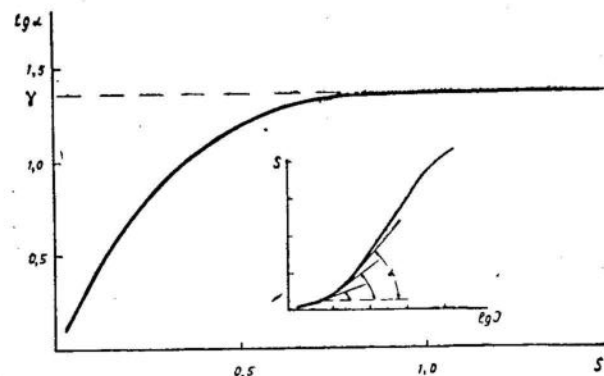


Рис. 76. Изменение наклона характеристической кривой. (Пластины спектральные тип II).

ность анализа значительно понизится. Надо иметь в виду, что обнаруживаемая разность почернения линии и фона существенным образом зависит от флуктуации фона, опре-

Таблица 22  
Чувствительность определения элементов (в процентах)

| <0,00003                                              | 0,0001                                                                                                             | 0,0003                                                              | 0,001                                  | 0,003                                                    | 0,01 | 0,1  | 1     |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|------|------|-------|
| Ag, Be, Bi,<br>Cr, Cu, Mn,<br>Na, Sc, Tu,<br>V, Y, Yb | Al, Au, Ba,<br>Ca, Co, Fe,<br>Ga, Ge, In,<br>K, Li, Lu,<br>Mg, Mo, Ni,<br>Pd, Rh, Re,<br>Si, Sn, Sr,<br>Ti, Tl, Zr | B, Gd,<br>Dy, Cd,<br>Ho, Eu,<br>Er, Ir,<br>La, Nb,<br>Pb, Pt,<br>Ru | Hg, Hf,<br>Os, Rb,<br>Sb, Th,<br>W, Zn | As, Ce,<br>Cs, Nd,<br>Pr, Se,<br>Sm, Ta,<br>Tb, Te,<br>U | P    | F, C | J, Cl |

деляемой как свойствами фотопластинок (зернистость, однородность фотографического слоя), так и характером самого излучения (структура фона).

Ориентировочная чувствительность определения элементов при испарении проб из канала угольного электрода и фотографировании спектра на приборах большой дисперсии представлена в таблице 22.

При правильном выборе условий работы чувствительность спектрографического определения элементов достаточно высока и в большинстве случаев соответствует требованиям, предъявляемым при геологических и геохимических исследованиях.

### Глава III

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

### Распространенность химических элементов в земной коре

Минеральное сырье характеризуется большим разнообразием и сложностью химического состава. Спектроскопистам, занимающимся исследованием пород, руд и минералов, необходимо иметь представление о распространенности и сочетаниях элементов в природных объектах, а также о составе отдельных минералов. Эти данные облегчают проведение анализа и позволяют правильно оценить его результаты.

Среднее содержание элементов в земной коре меняется в широких пределах: от десятков процентов для кислорода и кремния до десятиллионных долей процента для рения, иридия, родия и др. В таблице 23 сопоставляется распространенность химических элементов в земной коре и чувствительность их спектрографического определения при съемке спектров на обычной аппаратуре (спектрографы ИСП-28 и ИСП-51, набивка пробы в кратер угольного электрода).

Как видно из данных таблицы, среднее содержание элементов кремния, алюминия, железа, кальция, натрия, калия, магния в тысячи раз превышает чувствительность их определения. Линии этих элементов практически всегда присутствуют в спектрах горных пород и руд. Во многих случаях они мешают проведению анализа — изменяют условия возбуждения, перекрывают чувствительные линии других элементов и т. д.

Весьма часто в пробах устанавливается также марганец, барий, стронций, хром, цирконий, ванадий, медь и другие, среднее содержание которых в земной коре в де-



Таблица 23

Среднее содержание элементов в земной коре  
и чувствительность их определения

| Элементы  | Среднее содержание в земной коре [79], % | Чувствительность спектрального определения, % |
|-----------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1         | 2                                        | 3                                             |
| Алюминий  | 8,80                                     | 0,001                                         |
| Барий     | 0,05                                     | <0,001                                        |
| Бериллий  | $6 \cdot 10^{-4}$                        | < $3 \cdot 10^{-4}$                           |
| Бор       | $5 \cdot 10^{-4}$                        | 0,001                                         |
| Ванадий   | 0,015                                    | <0,001                                        |
| Висмут    | $2 \cdot 10^{-5}$                        | <0,001                                        |
| Вольфрам  | $1 \cdot 10^{-4}$                        | <0,01                                         |
| Гадолиний | 0,001                                    | 0,03                                          |
| Галлий    | $1,5 \cdot 10^{-3}$                      | <0,001                                        |
| Гафний    | $3,2 \cdot 10^{-4}$                      | 0,01                                          |
| Германий  | $7 \cdot 10^{-4}$                        | 0,001                                         |
| Гольмий   | $1,3 \cdot 10^{-4}$                      | >0,01                                         |
| Диспрозий | $4,5 \cdot 10^{-4}$                      | 0,03                                          |
| Европий   | $1,2 \cdot 10^{-4}$                      | 0,001                                         |
| Железо    | 5,10                                     | <0,001                                        |
| Золото    | $5 \cdot 10^{-7}$                        | <0,001                                        |
| Индий     | $1 \cdot 10^{-5}$                        | 0,001                                         |
| Иридий    | $1 \cdot 10^{-7}$                        | >0,003                                        |
| Иттербий  | $3 \cdot 10^{-4}$                        | $3 \cdot 10^{-4}$                             |
| Иттрий    | $2,8 \cdot 10^{-3}$                      | 0,001                                         |
| Кадмий    | $5 \cdot 10^{-5}$                        | 0,001                                         |
| Калий     | 2,60                                     | 0,001                                         |
| Кальций   | 3,6                                      | <0,001                                        |
| Кобальт   | 0,003                                    | 0,001                                         |
| Кремний   | 27,6                                     | 0,001                                         |
| Лантан    | $1,8 \cdot 10^{-3}$                      | >0,003                                        |
| Литий     | $6,5 \cdot 10^{-3}$                      | $3 \cdot 10^{-4}$                             |
| Лютеций   | $1 \cdot 10^{-4}$                        | 0,001                                         |
| Магний    | 2,10                                     | $3 \cdot 10^{-4}$                             |
| Марганец  | 0,09                                     | <0,001                                        |
| Медь      | 0,01                                     | $1 \cdot 10^{-4}$                             |
| Молибден  | $3 \cdot 10^{-4}$                        | <0,001                                        |

Продолжение таблицы 23

| 1         | 2                   | 3                   |
|-----------|---------------------|---------------------|
| Мышьяк    | $5 \cdot 10^{-4}$   | 0,01                |
| Натрий    | 2,64                | $3 \cdot 10^{-4}$   |
| Неодим    | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,03                |
| Никель    | 0,008               | 0,001               |
| Ниобий    | 0,001               | 0,003               |
| Олово     | $4 \cdot 10^{-3}$   | <0,001              |
| Осмий     | $5 \cdot 10^{-6}$   | 0,003               |
| Палладий  | $1 \cdot 10^{-6}$   | <0,001              |
| Платина   | $5 \cdot 10^{-7}$   | 0,001               |
| Празеодим | $7 \cdot 10^{-4}$   | 0,03                |
| Рений     | $1 \cdot 10^{-7}$   | <0,001              |
| Родий     | $1 \cdot 10^{-7}$   | <0,001              |
| Ртуть     | $7 \cdot 10^{-5}$   | 0,003               |
| Рубидий   | 0,03                | <0,001              |
| Рутений   | $5 \cdot 10^{-7}$   | 0,001               |
| Самарий   | $7 \cdot 10^{-4}$   | >0,03               |
| Свинец    | $1,6 \cdot 10^{-3}$ | 0,001               |
| Селен     | $6 \cdot 10^{-5}$   | 0,01                |
| Серебро   | $1 \cdot 10^{-5}$   | $1 \cdot 10^{-4}$   |
| Скандий   | $6 \cdot 10^{-4}$   | > $3 \cdot 10^{-4}$ |
| Стронций  | 0,04                | <0,001              |
| Сурьма    | $4 \cdot 10^{-5}$   | <0,01               |
| Таллий    | $3 \cdot 10^{-4}$   | <0,001              |
| Тантал    | $2 \cdot 10^{-4}$   | <0,03               |
| Тербий    | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | >0,03               |
| Теллур    | $1 \cdot 10^{-6}$   | 0,01                |
| Титан     | 0,6                 | <0,001              |
| Торий     | $8 \cdot 10^{-4}$   | >0,01               |
| Тулий     | $8 \cdot 10^{-5}$   | 0,01                |
| Уран      | $3 \cdot 10^{-4}$   | >0,1                |
| Фосфор    | 0,08                | <0,1                |
| Фтор      | 0,027               | 0,05                |
| Хлор      | 0,045               | 1,0                 |
| Хром      | 0,02                | <0,001              |
| Цезий     | $7 \cdot 10^{-4}$   | 0,003               |
| Церий     | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,03                |
| Цинк      | 0,005               | <0,01               |
| Цирконий  | 0,02                | 0,001               |
| Эрбий     | $4 \cdot 10^{-4}$   | >0,01               |

сятки раз выше чувствительности анализа. С другой стороны, для большой группы элементов: рения, платиноидов, золота, теллура, селена, индия, тулия, тербия, вольфрама, тантала, гафния и других, чувствительность анализа в сотни и тысячи раз меньше их средних содержаний, что существенно ограничивает возможность обнаружения этих элементов в ходе массового анализа руд и минералов. Однако, используя спектрографы большой дисперсии (ДФС-13), камерные электроды, испарители, химическое и пробирное обогащение, в большинстве случаев удается повысить чувствительность определения названных элементов до их среднего содержания в земной коре, хотя это часто бывает сложной задачей.

Вместе с тем в различных минералах и рудах содержание отдельных элементов существенно отличается от средних величин, приведенных в таблице 23. Некоторые весьма редкие элементы (ртуть, индий, рений, теллур и др.) концентрируются в ряде минералов и легко устанавливаются спектрографическим путем. Поэтому при изучении состава минерального сырья недостаточно опираться только на средние величины распространенности элементов, а полезно иметь данные о возможных содержаниях элементов в определенных минералах или типах руд.

В приложении 6 приведены максимальные содержания некоторых редких элементов в наиболее распространенных минералах. Они указывают на закономерную приуроченность отдельных элементов к тем или иным минералам, что облегчает изучение их состава. Так, например, кадмий всегда отмечается в сфалеритах в концентрациях, во много раз превышающих чувствительность анализа. Он является здесь характерной примесью, и его содержание важно для геохимической и промышленной характеристики этого минерала. Поэтому при спектрографическом изучении цинковых руд и сфалеритов кадмий обычно определяется в первую очередь. В других минералах кадмий обнаруживается относительно редко и в небольших количествах (блеклые руды, галениты и др.). Появление линий кадмия в пробах, бедных цинком, представляет значительный геохимический интерес.

Для сфалеритов характерными являются также примеси индия, германия, ртути, галлия, кобальта, причем в различных разновидностях этого минерала могут обнаруживаться повышенные концентрации того или иного из

названных элементов. В сфалеритах наиболее высокотемпературных месторождений чаще отмечается индий, а низкотемпературных — германий и ртуть. Поэтому при исследовании сфалеритов весьма желательно производить определение всех указанных элементов.

Для многих редких и рассеянных элементов характерно значительное разнообразие минералов, в которых они отмечаются в повышенных концентрациях. Так, германий, кроме сфалеритов, часто обнаруживается в силикатах — слюдах, топазах и др. Большой интерес представляет наличие германия в золах углей и некоторых железных рудах, в связи с чем при спектральном анализе этих объектов нужно обращать особое внимание на присутствие в спектре его аналитических линий.

Знание геохимических связей особенно важно при исследовании минералов со сложными многолинейчатыми спектрами. Из данных, приведенных в приложении 6, видно, что в титановых минералах можно ожидать повышенных концентраций ниобия и тантала, в циркониевых — гафния, в вольфрамитовых — скандия, в молибденитах — рения и т. д. Ввиду многочисленных наложений линий элементов основы эти примеси могут быть пропущены при анализе, если не обращать специально внимания на их определение.

Учет геохимических свойств элементов позволяет правильно подойти к выбору методических приемов анализа и обнаружить весьма тонкие особенности в химическом составе минералов, которые обычно не удается заметить, хотя они имеют важное значение. Например, в ренийсодержащих рудах (молибденовые, медные) присутствует осмий, образующийся в результате радиоактивного распада изотопа рения  $\text{Re}^{187}$ . Содержание осмия зависит от возраста минералов и может быть использовано для его определения. Однако абсолютная концентрация радиогенного осмия очень мала даже для наиболее древних минералов, и он никогда не обнаруживается в ходе спектрального анализа при обычных условиях. Но так как можно заранее предсказать, в каких минералах происходит накопление осмия, они подвергаются анализу с помощью специальной высокочувствительной методики, позволяющей его определять в весьма малых количествах.

Таким образом, учет распространенности химических элементов в земной коре и закономерностей их распре-



ления облегчает проведение спектрального анализа минерального сырья и повышает его эффективность. Подробные сведения по этому вопросу содержатся в руководствах по геохимии и минералогии, список которых приведен в конце работы [4, 8, 10, 14, 17, 29, 43, 53, 62, 66, 70].

### Подготовка проб к анализу

Результаты спектрографического изучения существенно зависят от правильного отбора и подготовки проб. Этой работе необходимо уделять такое же внимание, как и проведению самого анализа. Пробы, поступающие на анализ, должны быть отобраны таким образом, чтобы они наиболее полно отражали состав исследуемого материала. Особое внимание следует обратить на однородность проб.

Наряду с пробами, представляющими собой смесь различных веществ и минералов (руды, горные породы), часто анализу подвергаются мономинералы. Например, при исследовании медных руд целесообразно выделять халькопирит, борнит, халькозин, энаргит, блеклую руду, малахит, азурит и другие минералы; при изучении гранитов — полевой шпат, слюды, акцессорные минералы (циркон, апатит и др.). Анализ отдельных минералов позволяет выяснить вопрос о носителях тех или иных редких элементов в руде, парагенетических соотношениях и выявить элементы, которые не устанавливаются при анализе всей минеральной массы, где их содержания сравнительно малы ввиду разубоживания минералов пустой породой. Кроме того, сопоставление результатов анализа однотипных минералов различных месторождений или массивов горных пород облегчает установление их геохимических особенностей.

В тех случаях, когда минералы присутствуют в рудах или породах в виде тонких вкрапленностей, отбор после дробления образцов производится под бинокулярной лупой. Отдельные включения могут быть извлечены из целого куска руды с помощью специальных сверл и игл. Удобная для высверливания включений микробормашина приведена на рис. 77 [44]. Один из окуляров лупы заменяется микросверлом, которое приводится в движение от небольшого электромоторчика. При таком устройстве лег-

ко обеспечивается возможность наблюдения включений в момент соприкосновения сверла с поверхностью образца и процесса сверления через второй окуляр. Образец укрепляется на столике лупы, который может плавно перемещаться в двух направлениях и позволяет подводить под сверло любой участок поверхности образца. Исследование небольших зерен минералов размером в несколько сотых или десятых миллиметра, может быть также произведено непосредственно в шлифах, без их выделения, с помощью установки для микроспектрального анализа [80].

Для выделения минералов удобно применять метод магнитной сепарации. Он дает возможность отделять минералы разной степени магнитности друг от друга и от немагнитных минералов. Таким путем можно получить несколько фракций с различной магнитной проницаемостью, каждая из которых отдельно подвергается спектральному анализу [5].

Разделение минералов производится также с помощью тяжелых жидкостей или легкоплавких солей, позволяющих их рассортировать по удельному весу [55]. Для этой цели наиболее подходящими являются следующие жидкости: бромформ ( $\text{CHBr}_3$ , удельный вес 2,89), жидкость Туле (водный раствор  $\text{HgJ}_2 + \text{KJ}$ , удельный вес 3,17), жидкость Клеричи (водный раствор малоновокислого таллия  $\text{CH}_2(\text{COOTl})_2$  и муравьинокислого таллия  $\text{HCOOTl}$ , удельный вес 4,25), расплав муравьинокислого таллия (уд. вес 5,0, температура плавления  $105^\circ\text{C}$ ) и др. Такой метод разделения минералов удобен при изучении мелкозернистых руд, а также пород.

Для более полной характеристики руд целесообразно производить выделение из них селективных концентратов путем обогащения. В частности, при изучении полиметаллических руд желательно выделить свинцовый, цинковый, медный, пиритный концентраты, а также хвосты и подвергнуть их спектральному анализу. Такие продукты можно получить в значительных количествах и про-



Рис. 77. Бинокулярная лупа, снабженная микросверлом [44].



известии наиболее полное изучение их химического состава, что не всегда удается осуществить для чистых минералов. Кроме того, анализ селективных концентратов может дать весьма ценные данные для оценки возможностей извлечения всех содержащихся в сырье полезных компонентов.

Дополнительные сведения о составе руд могут быть получены при анализе продуктов металлургической переработки (пыли, шлаки, шламы и т. д.), так как в них происходит дальнейшая концентрация редких и рассеянных элементов. Например, в некоторых шламах, получаемых при электролитическом рафинировании черновой меди, спектрально легко определяются палладий, платина, селен и другие элементы, которые в исходной руде и концентратах обнаружить не удастся. Целый ряд легколетучих элементов устанавливается в пыли металлургических печей, даже если они в исходном сырье содержатся в весьма небольших количествах. Исследование технологических продуктов имеет большое значение для выяснения возможностей практического получения редких элементов и геохимической характеристики месторождений в целом. Полученные при этом данные могут явиться также исходными для дальнейшего изучения этих руд.

Пробы, поступающие на спектральный анализ, должны иметь описание, в котором указывается наименование образца (название минерала, породы, тип руды), место взятия и некоторые другие данные. Для ископаемых углей необходимо указывать зольность, для вод — вес сухого остатка, pH воды. Эти характеристики облегчают выбор условий для проведения анализа и интерпретацию полученных результатов.

Перед анализом пробы должны быть измельчены и тщательно перемешаны. Дробление штучных образцов и отдельных кусков руды производится на стальной плите, а затем в ступке Абиша. Дальнейшее измельчение пробы (до размеров частиц 0,05—0,1 мм) ведется в агатовой или яшмовой ступке, которые меньше всего изнашиваются и мало загрязняют пробу. Истирание агата становится заметным, если твердость минералов равна 7 или выше. Для ускорения процесса измельчения предложен ряд истирателей. В частности, большое распространение получил вибрационный истиратель, выпускаемый производственными мастерскими Ленинградского института механической обработки полезных ископаемых [34]. Установка

дает возможность производить одновременное истирание четырех проб весом до 50 г в течение нескольких минут. Удобным является также растирочный станок типа РС-1 Казахского геофизического треста, весьма надежный в работе и обеспечивающий приготовление 350—400 проб в смену.

Истирание небольших количеств пробы, а также приготовление эталонов можно проводить в механической ступке [87], где обеспечивается достаточно интенсивное перемешивание и равномерное измельчение материала. С помощью реостата легко регулируется скорость вращения ступки и пестика, благодаря чему удается избежать разбрасывания материала и предотвратить потери. Фотография установки приведена на рисунке 78.

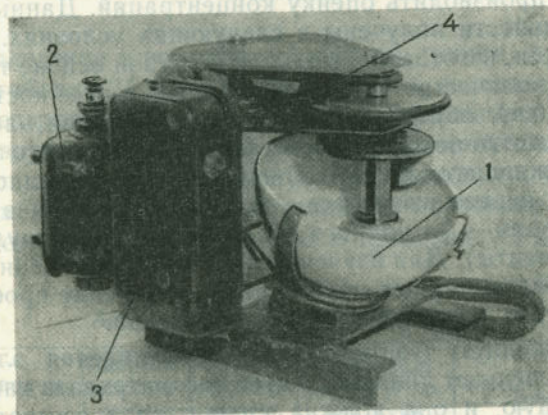


Рис. 78. Механическая ступка для растирания проб и эталонов. 1 — фарфоровая или агатовая ступка; 2 — электродвигатель; 3 — реостат; 4 — привод.

Вещества, содержащие большое количество влаги, высушиваются, а потом измельчаются. Природные воды должны фильтроваться для удаления механических взвесей и выпариваться до получения сухого остатка. Каменные угли, сланцы и органические остатки перед анализом желательно озолить при нагревании в электрической печи до температуры 500°, что дает возможность повысить чувствительность анализа. Однако при этом возможны частичные потери некоторых летучих элементов. Правила отбора и приготовления проб к анализу изложены в соответствующей литературе [2, 5, 13].



## Определение отдельных элементов

При использовании дугового источника возбуждения спектра можно определять в рудах и минералах 75 химических элементов. Большинство из них удается обнаружить по одной спектрограмме. Ниже приводятся рекомендуемые для анализа спектральные линии, а также кратко рассмотрены особенности определения каждого элемента.

Аналитические линии, представленные в таблицах, выбраны для работы на кварцевом спектрографе средней дисперсии (ИСП-28) и стеклянном спектрографе (ИСП-51 с камерой УФ-84). Последние отмечены звездочкой (\*). Для каждого элемента приведено по несколько линий различной чувствительности, по интенсивности которых можно производить оценку концентраций. Данные о чувствительности получены в следующих условиях. Эталонные смеси, изготовленные на силикатной основе типа гранита, в количестве ~30 мг испарялись в дуге постоянного тока (10 а), образованной между угольными электродами. Вещество помещалось в углубление нижнего электрода, служившего анодом. Съемка спектров велась в два приема: первая выдержка — 1—1,5 мин (летучие элементы), вторая — до полного испарения пробы (труднолетучие элементы). Для изучения линий, расположенных в области молекулярных полос циана, испарение проб производилось в атмосфере углекислого газа.

Полученную чувствительность определения элементов по приведенным линиям следует рассматривать как ориентировочную, и она должна уточняться в соответствии с составом анализируемых проб и условиями работы. Для многих линий указаны наиболее существенные наложения линий других элементов и концентраций, при которых они начинают мешать анализу. В первую очередь отмечены наложения со стороны линий элементов, наиболее распространенных в природе, а также таких, которые часто встречаются совместно с определяемым элементом. Для более детального исследования наложений необходимо пользоваться таблицами спектральных линий Гаррисона, а также специально составленными таблицами Клера [31]. Кроме того, в тексте приводятся некоторые рекомендации по определению отдельных элементов на спектрографах большой дисперсии (ДФС-13 и др.) в тех случаях, когда использование таких приборов дает значительные преимуще-

щества. Указываемая при этом чувствительность определений относится в основном к дисперсии 2 Å/мм.

Длины волн спектральных линий и данные об энергиях уровней взяты из таблиц [67, 68] и дополнены по другим источникам [20, 61, 64]. Надо иметь в виду, что данные об энергиях [67, 68] несколько занижены ввиду того, что при расчете использовался переводный множитель, основанный на старом значении заряда электрона:  $1 \text{ см}^{-1} = 0,00012345 \text{ эв}$  вместо величины  $1 \text{ см}^{-1} = 0,00012395 \text{ эв}$ , принятой в более поздних работах. Ошибка составляет около 1/2%, что для спектрального анализа существенного значения не имеет.

### Алюминий

Определение алюминия ведется по линиям, приведенным в таблице 24. При испарении проб из канала угольного электрода алюминий обычно накапливается в остатке, образуя труднолетучий королек, который иногда может быть выброшен из кратера, что приводит к большим ошибкам. Разбавление проб угольным порошком улучшает процесс испарения алюминия и предотвращает выброс.

Таблица 24

Аналитические линии алюминия

| Длина волны,<br>Å | Энергия<br>нижнего<br>уровня,<br>эв | Энергия<br>верхнего<br>уровня,<br>эв | Чувствитель-<br>ность в уголь-<br>ной дуге,<br>% | Примечание                     |
|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| 3944,009 I        | 0,00                                | 3,13                                 | <0,001<br>0,001 - 0,003                          | Характерные дубли-<br>леты.    |
| 3961,523 I        | 0,01                                | 3,13                                 |                                                  |                                |
| 3082,159 I        | 0,00                                | 4,00                                 |                                                  |                                |
| 3092,716 I        | 0,01                                | 4,00                                 |                                                  |                                |
| 2652,484 I        | 0,00                                | 4,65                                 | 0,03                                             | Мешающая линия<br>Fe 2660,396. |
| 2660,393 I        | 0,01                                | 4,65                                 | 0,03                                             |                                |
| 2378,408 I        | 0,01                                | 5,20                                 | <1                                               |                                |
| 3050,073 I        | 3,59                                | 7,63                                 | 3                                                |                                |

В видимой области спектра с длиной волны более 4000 Å, где отсутствуют атомные линии алюминия, его можно определять по молекулярным полосам AlO, из ко-

торых наиболее интенсивна полоса с кантом 4842,1 Å, имеющая красное оттенение (рис. 79).

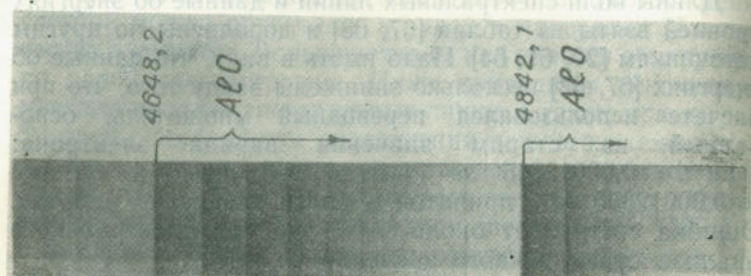


Рис. 79. Фотография молекулярных полос AlO. (Спектрограф ИСП-28).

### Бериллий

Определение бериллия ведется по линиям, приведенным в таблице 25. Наиболее часто для анализа используется линия 2348,612 Å, но из-за сильного самопоглощения она пригодна только для определения малых концентраций. Линии 3130,416 и 3131,064 Å, принадлежащие иону бериллия, применяются реже, так как они перекрываются

Таблица 25

#### Аналитические линии бериллия

| Длина волны,<br>Å | Энергия<br>нижнего<br>уровня,<br>эв | Энергия<br>верхнего<br>уровня,<br>эв | Чувстви-<br>тельность<br>в угольной<br>дуге, % | Примечание                                                                                       |
|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2348,619 I        | 0,00                                | 5,25                                 | <0,0003                                        | Мешающие линии<br>Nb 3130,780<br>(>0 01%);<br>V 3130,262<br>(>0 01%);<br>Ti 3130,804<br>(>0,3%). |
| 3130,416 II       | 0,00                                | 3,94                                 | <0,001                                         |                                                                                                  |
| 3131,064 II       | 0,00                                | 3,94                                 |                                                |                                                                                                  |
| 2650,470 I        | 2,71                                | 7,37                                 | 0,003                                          | Съемка ведется на пластинках спектральные тип III.                                               |
| 2494,735 I        | 2,71                                | 7,66                                 | 0,01                                           |                                                                                                  |
| 2350,685 I        | 2,71                                | 7,96                                 | ~0,3                                           |                                                                                                  |
| 2986,09 I         | 6,43                                | 10,56                                | >1                                             |                                                                                                  |

линиями многих элементов и менее чувствительны. Однако при повышении температуры дуги интенсивность их резко увеличивается по сравнению с интенсивностью дуговых линий, что может быть замечено при разбавлении проб угольным порошком. Эти линии становятся особенно интенсивными при испарении проб в атмосфере аргона, где достигаются наиболее благоприятные условия для возбуждения искровых линий [108, 113]. В этом случае указанные линии появляются в спектре начиная с концентрации 0,00001%.

Металлический бериллий имеет относительно невысокую температуру кипения. Но при анализе руд и минералов, где бериллий всегда присутствует в виде кислородных соединений, он поступает в разряд в конце экспозиции, после испарения летучих элементов. Это объясняется малой летучестью окиси бериллия, имеющей температуру кипения 3970°C. В присутствии угольного порошка бериллий восстанавливается и скорость его испарения значительно увеличивается (рис. 9).

### Бор

Определение бора ведется по линиям, приведенным в таблице 26. Наиболее чувствительные линии 2497,724 и 2496,773 Å обычно присутствуют в спектре угольных электродов, содержащих заметное количество бора. Поэтому

Таблица 26

#### Аналитические линии бора

| Длина волны, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                         |
|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 2497,724 I     | 0,00                       | 4,94                        | 0,001                               | Мешающий элемент Fe.                               |
| 2496,773 I     | 0,00                       | 4,94                        |                                     |                                                    |
| 2089,57 I      | 0,00                       | 5,91                        |                                     |                                                    |
| 2088,84 I      | 0,00                       | 5,91                        | 0,003—0,01                          | Съемка ведется на пластинках спектральные тип III. |
| 2066,63 I      | —                          | —                           |                                     |                                                    |
| 2067,17 I      | —                          | —                           | >1,0                                |                                                    |
| 2066,33 I      | —                          | —                           | 3,0                                 |                                                    |
| 2066,90 I      | —                          | —                           | 10,0                                |                                                    |
|                |                            |                             | >20,0                               |                                                    |



для определения малых концентраций бора необходимо применять угольные электроды высокой чистоты (сорт С-1) или медные электроды. В последнем случае рекомендуется пробу помещать на торец нижнего электрода или использовать метод вдвигания порошков между горизонтально расположенными электродами [45, 150]. На спектрографе большой дисперсии анализ по указанным линиям можно вести начиная с концентрации 0,0001%. Остальные приведенные в таблице линии образуют характерную группу в коротковолновой области спектра и при использовании специальных фотопластинок пригодны для определения повышенных концентраций бора. На рисунке 80 приведена фотография спектра пробы, содержащей более 10% бора.



Рис. 80. Участок спектра пробы, обогащенной бором.

## Ванадий

Линии ванадия, рекомендуемые для анализа, приведены в таблице 27. Для определения малых количеств ванадия обычно используют характерную группу линий 3183,406; 3183,982 и 3185,396 Å, из которых наиболее чувствительна 3183,982 Å. В присутствии больших количеств кальция (известняки, доломиты и другие породы) анализу мешают три сравнительно слабые линии кальция: 3184,0; 3184,4 и 3185,4 Å, отсутствующие в таблицах спектральных линий [20, 64]. При съемке на спектрографе ИСП-28 они перекрывают названные линии ванадия. В спектрах, полученных на дифракционном спектрографе большой дисперсии (2—3 Å/мм), линия 3183,406 Å свободна от наложения линий кальция и появляется начиная с концентрации 0,0001%. Однако на нее может накладываться дух Роуланда от линии Ca 3181,275 Å.

## Аналитические линии ванадия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                               |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 4379,238 I    | 0,30                       | 3,12                        | <0,001                              | Мешающие линии:<br>Ti 3184,09;<br>Ca 3184,0;<br>Ca 3184,4;<br>Ca 3185,4. |
| 3183,406 I    | 0,02                       | 3,89                        | <0,001                              |                                                                          |
| 3183,982 I    | 0,00                       | 3,88                        |                                     |                                                                          |
| 3185,396 I    | 0,07                       | 3,94                        |                                     |                                                                          |
| 2952,07 II    | 0,35                       | 4,53                        | 0,01—0,03                           |                                                                          |
| 2864,386 I    | 0,04                       | 4,35                        | 0,03                                |                                                                          |
| 3052,194 I    | 0,02                       | 4,06                        | 0,1—0,3                             |                                                                          |
| 2420,115 I    | 0,07                       | 5,17                        | 0,3—1                               |                                                                          |

Самая интенсивная искровая линия ванадия 3093,108 Å из-за наложения линии алюминия в большинстве случаев для анализа непригодна. Другие искровые линии 3110,708

и 3118,376 Å появляются при 0,003% и иногда используются для определения ванадия. Необходимо учитывать, что соотношение интенсивностей дуговых и искровых линий ванадия сильно меняется с изменением основы. Так, при полном испарении пробы относительная интенсивность линий V II 3110,708 и V I 3185,396 Å в эталонах, приготовленных на основе угольного порошка, составляет  $I_{VII}/I_{VI} = 3,11$ , а на основе сернокислого калия —  $I_{VII}/I_{VI} = 0,36$ . В начале горения дуги, когда из пробы, содержащей сернокислый калий, происходит интенсивное поступление в разряд калия, отношение  $I_{VII}/I_{VI}$  будет еще меньше и составит всего 0,043, т. е. в 70 раз ниже, чем в случае испарения ванадия из угольного порошка. По мере испарения калия и уменьшения его концентрации в газовом облаке это отношение увеличивается и в конце экспозиции становится таким же, как для угольной дуги (рис. 81). Таким образом, соотношение интенсивностей дуговых и искровых линий ванадия меняется в широких пределах как с изменением состава пробы, так и по мере ее испарения. Поэтому при определении ванадия весьма важно обеспечить стандартизацию условий проведения анализа.



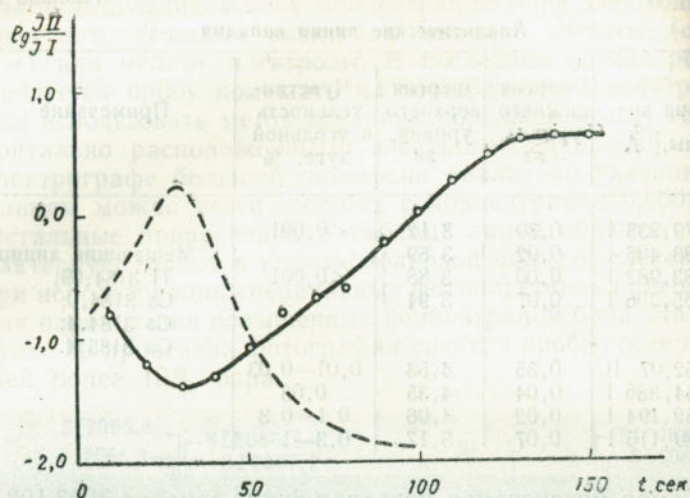


Рис. 81. Изменение отношения  $\frac{I_{\text{VII } 3110,706}}{I_{\text{VI } 3185,336}}$  в процессе испарения пробы (пунктирная линия — кривая испарения калия).

#### Висмут

Линии висмута, рекомендуемые для анализа, приведены в таблице 28. Определение малых концентраций висмута в пробах, содержащих повышенное количество железа, затрудняется тем, что самая чувствительная линия

Таблица 28  
Аналитические линии висмута

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                             |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 3067,712 I    | 0,60                       | 4,02                        | <0,001                              | Мешающие линии:<br>Fe 3067,244)<br>Fe 3068,175) (1 %). |
| 2897,975 I    | 1,41                       | 5,67                        | 0,01                                |                                                        |
| 2993,342 I    | 1,41                       | 5,53                        | 0,1—0,03                            |                                                        |
| 2400,884 I    | 1,90                       | 7,05                        | 1—0,3                               |                                                        |

Bi 3067,712 Å расположена между двумя довольно интенсивными линиями железа, которые ее маскируют. При съемке спектров на дифракционном спектрографе ДФС-13 линии железа располагаются далеко друг от друга и не мешают определению висмута при любых содержаниях железа в пробе. Чувствительность определения висмута значительно повышается и составляет менее 0,0001%. На рисунке 82 приведена фотография спектра пробы, со-

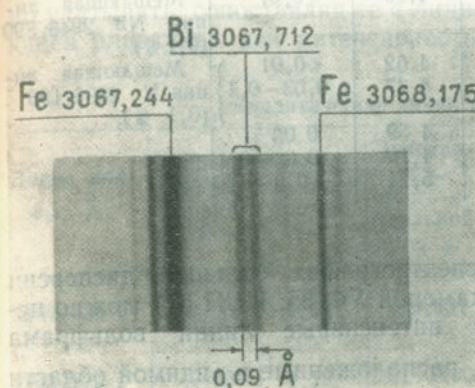


Рис. 82. Фотография участка спектра пробы, содержащей висмут и железо (решетка 1200 штр/мм, второй порядок).



Рис. 83. Регистраграмма линии висмута 3405,660 Å (дисперсия 1 Å/мм.)

жащей 0,003% висмута, при наличии в ней железа. Как видно из фотографии, линия Bi 3067,712 Å разделяется на две компоненты с расстоянием между ними 0,09 Å. Значительное сверхтонкое расщепление, проявляющееся при съемке на спектрографах большой дисперсии, характерно для многих других линий висмута (рис. 83), что облегчает их отождествление.

#### Вольфрам

При массовом анализе пород вольфрам отмечается редко, так как чувствительность его определения при обычных условиях невелика и составляет около 0,01%. Определение вольфрама ведется по линиям, приведенным в таблице 29.



Таблица 29

## Аналитические линии вольфрама

| Длина волны, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                          |
|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 2946,981 I     | 0,36                       | 4,55                        | <0,01                               | Мешающая линия Nb 2946,890 (0,1 %). |
| 2896,446 I     | 0,36                       | 4,62                        | <0,01                               |                                     |
| 2896,008 I     | 0,21                       | 4,47                        | 0,03—0,1                            | Мешающая линия V 2896,198 (0,1 %).  |
| 2724,352 I     | 0,36                       | 4,89                        | 0,03                                |                                     |
| 2866,06 I      | 0,41                       | 4,70                        | 0,03—0,1                            |                                     |
| 2657,381 I     | 0,60                       | 5,24                        | 0,3                                 |                                     |

При работе на спектрографах большой дисперсии (ДФС-13; ИСП-51 с камерой УФ-85; ИСП-67) можно использовать наиболее интенсивные линии вольфрама 4008,769 и 4294,623 Å, расположенные в видимой области спектра. С помощью этих линий удается его определять начиная с 0,001%. Линии 2946,981 и 2896,446 Å при съемке на спектрографе ДФС-13 появляются при концентрации вольфрама ~ 0,003%.

Металлический вольфрам относится к числу наиболее труднолетучих элементов. В то же время многие его соединения, в частности окислы, сравнительно легко испаряются и поступают в разряд в основном в начальный период горения дуги. Часть вольфрама может восстановиться до металла или образовать труднолетучие карбиды, и тогда испарение этого элемента завершается только в самом конце экспозиции. Для ускорения процесса поступления вольфрама в разряд иногда оказывается полезным разбавление анализируемых проб соединениями, способствующими переводу вольфрама в летучую форму. Например, при разбавлении проб хлористым серебром (в соотношении 1:1) испарение вольфрама ускоряется и завершается в течение 40—60 сек. В этих условиях чувствительность определения этого элемента по линии 4294,623 Å составляет 0,0005% [120].

Галлий

Определение галлия ведется по линиям, приведенным в таблице 30. Линия 2943,639 Å является наиболее удобной для анализа. Другая чувствительная линия 2874,240 Å может быть использована только при отсутствии в пробе железа. Иногда наложение линии железа 2874,172 Å можно учитывать, сопоставляя ее с линией Fe 2869,308 Å, имеющей близкую к ней интенсивность.

Таблица 30

## Аналитические линии галлия

| Длина волны, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                         |
|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2943,639 I     | 0,10                       | 4,29                        | <0,001                              | Мешающие линии:<br>Ni 2943,914 (> 0,1 %);<br>Fe 2943,57 (10 %);                                                    |
| 2944,175 I     | 0,10                       | 4,29                        | 0,01—0,003                          |                                                                                                                    |
| 2874,240 I     | 0,00                       | 4,29                        | 0,003                               | Ni 2943,914 (> 0,01 %);<br>W 2944,395 (> 0,01 %);<br>Fe 2944,399;<br>Fe 2874,172 (0,01 %);<br>Al 2660,393 (> 1 %). |
| 2659,873 I     | 0,00                       | 4,64                        | >0,03                               |                                                                                                                    |
| 2500,187 I     | 0,10                       | 5,04                        | 0,03                                |                                                                                                                    |
| 2500,714 I     | 0,10                       | 5,04                        | >0,3                                |                                                                                                                    |

Самые интенсивные линии галлия 4172,048 и 4032,975 Å редко применяются для его определения, так как первая из них совпадает с линией железа 4172,126 Å, а вторая — с очень интенсивной линией марганца 4033,073 Å, практически всегда присутствующими в спектрах проб. Кроме того, указанные линии маскируются молекулярной полосой циана.

Германий

Определение германия ведется по линиям, приведенным в таблице 31. Наиболее удобной для определения малых концентраций германия является линия 2651,184 Å.

Однако при наличии в пробах больших количеств свинца она маскируется широкой линией Рb 2650,4 Å. Кроме того, в пробах, обогащенных кремнием, использованию этой линии мешают молекулярные полосы SiO. Линия 3039,064 Å из-за наложений линий железа и индия непригодна для анализа железных руд и проб с повышенным содержанием индия. Особые затруднения вызывает анализ минералов, содержащих одновременно повышенные концентрации свинца, железа и индия, как, например, сфалеритов с примесью галенита. В этом случае приходится вести определение германия по менее чувствительным линиям.

Аналитические линии германия

Таблица 31

| Длина волн, Å                          | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                             |
|----------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 2651,184 I<br>2651,580 I               | 0,17<br>0,00               | 4,83<br>4,65                | 0,001                               | Мешающие линии:<br>Fe 2651,291;<br>Fe 2651,706;<br>Pb 2650,4 (> 10 %). |
| 3039,064 I                             | 0,88                       | 4,94                        | 0,001                               | Мешающие линии:<br>In 3039,356 (> 0,003 %);<br>Fe 3039,322 (> 10 %).   |
| 2709,631 I<br>2691,351 I<br>2417,375 I | 0,07<br>0,07<br>0,88       | 4,62<br>4,65<br>5,98        | 0,002<br>~0,003<br>~0,1             | Мешающая линия<br>V 2417,351 (> 0,3 %).                                |
| 2589,201 I<br>2793,935 I               | 0,17<br>2,02               | 4,94<br>6,44                | 0,3<br>1                            | Мешающие линии:<br>Fe 2794,157;<br>Fe 2793,887.                        |

Задача облегчается при использовании дифракционного спектрографа. На спектрографе ДФС-13 чувствительность определения германия по линиям 2651,184 и 3039,064 Å составляет менее 0,0001%. Особенно удобен для анализа дублет 2651,184 и 2651,580 Å. Последняя линия при дисперсии 2 Å/мм отделяется от линии железа 2651,706 Å и появляется в спектре при 0,0003% германия.

Линия 3039,064 Å также отделяется от линии железа и может быть использована для анализа при любых содержаниях этого элемента. На рисунке 84 приведена фотография участка спектра железной руды (69% Fe), содержащей 0,0005% германия.

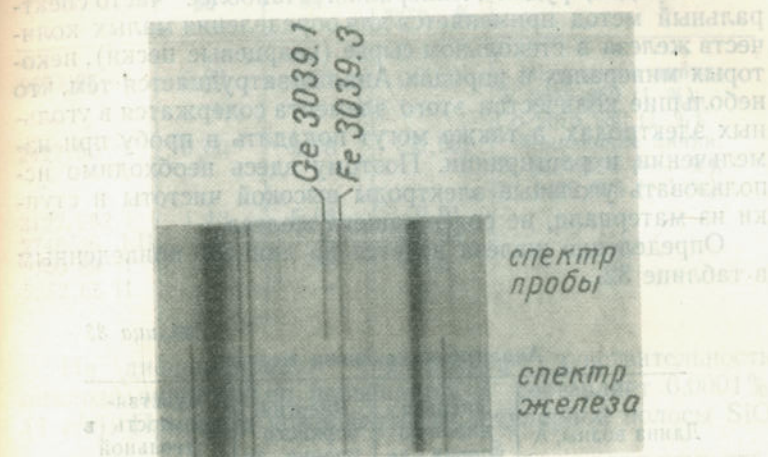


Рис. 84. Участок спектра пробы, содержащей 0,0005% германия.

При определении германия в железных рудах рекомендуется производить разбавление проб серой или сернистой сурьмой, что способствует образованию летучего сульфида германия и его быстрому испарению [126]. В то же время основная масса железа остается в расплаве и мешающие определению германия линии железа получают ослабленными. Благодаря фракционному испарению германия, чувствительность определения при съемке спектров на кварцевом спектрографе ИСП-28 повышается до ~0,0002%.

#### Железо

В спектральном анализе железо занимает особое место среди других элементов. Доступность этого металла, богатство линий, легкость воспроизведения спектра обусловили его выбор в качестве стандартной шкалы длин волн. Спектр железа хорошо изучен и описан в ряде работ [67,



Аналитические линии золота

| Длина волны, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                    |
|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 2675,95 I      | 0,00                       | 4,61                        | <0,001                              | Мешающие линии:<br>W 2675,869 (1 %);<br>Co 2675,980 (1 %).    |
| 2427,95 I      | 0,00                       | 5,08                        | <0,001                              |                                                               |
| 3122,782 I     | 1,13                       | 5,08                        | 0,01                                | Мешающие линии:<br>Sr 2428,095 (~1 %);<br>Pt 2428,035 (~1 %). |
| 2748,26 I, II  | —                          | —                           | <0,03                               |                                                               |
| 2700,89 I      | —                          | —                           | ~0,3                                |                                                               |
| 2352,65 II     | —                          | —                           | ≥1                                  |                                                               |

68, 163]. Фотографическое изображение спектра с указанием длин волн большинства линий приведено в специальных атласах [22, 28, 60].

Железо, являясь одним из наиболее распространенных элементов, спектроскопически обнаруживается почти во всех породах, рудах и минералах. Наиболее часто спектральный метод применяется для определения малых количеств железа в стекломном сырье (кварцевые пески), некоторых минералах и породах. Анализ затрудняется тем, что небольшие количества этого элемента содержатся в угольных электродах, а также могут попадать в пробу при измельчении и растирании. Поэтому здесь необходимо использовать угольные электроды высокой чистоты и ступки из материала, не содержащего железа.

Определение железа ведется по линиям, приведенным в таблице 32.

Таблица 32

Аналитические линии железа

| Длина волны, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % |
|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| 3020,643 I     | 0,00                       | 4,09                        | <0,001                              |
| 2599,395 II    | 0,00                       | 4,75                        | 0,003—0,001                         |
| 2599,565 I     | 0,91                       | 5,66                        |                                     |
| 2598,369 II    | 0,05                       | 4,80                        | 0,01—0,003                          |
| 3018,983 I     | 0,95                       | 5,04                        | ~0,1                                |
| 3016,186 I     | 0,99                       | 5,08                        | ~0,3                                |
| 2901,910 I     | 2,39                       | 6,64                        | 1                                   |
| 2904,163       | —                          | —                           | 3                                   |

При использовании спектрографа большой дисперсии линия 3020,643 Å появляется при содержании 0,0001%.

#### Золото

Определение золота ведется по линиям, приведенным в таблице 33. При наличии в пробах больших количеств кремния на самые чувствительные линии золота, кроме указанных в таблице помех, налагается молекулярный спектр SiO. В таких случаях испарение проб целесообразно производить в атмосфере, свободной от кислорода (аргон, азот), устраняющей эмиссию SiO почти полностью.

На дифракционном спектрографе чувствительность анализа значительно повышается и составляет 0,0001% (1 г/т). При этом компоненты молекулярной полосы SiO

отделяются от линии золота 2675,95 Å, благодаря чему становится возможным его определение в пробах, обогащенных кремнием. Но и в этом случае испарение проб выгодно вести в атмосфере аргона или азота, так как устранение молекулярных полос позволяет уменьшить фон спектрограммы. Кроме того, в атмосфере аргона интенсивность линий золота резко повышается благодаря высокой температуре разряда и этот элемент удается определять с концентрации 0,00001% (0,1 г/т). На рисунке 85 приведены фотографии участков спектров проб, содержащих 0,3; 3; 30 г/т золота, полученных в атмосфере аргона. Здесь же приводится спектр одной из проб, полученный в воздухе.

Для определения малых количеств золота удобно пользоваться комбинированной методикой, включающей предварительное химическое или пробирное обогащение анализируемых проб и спектральный анализ полученных продуктов [14, 37]. Таким путем можно повысить чувствительность анализа в тысячу и более раз и производить определение золота при концентрациях, близких к среднему содержанию его в земной коре. Для анализа метал-

лометрических проб предложен комплексный химико-адсорбционный спектральный метод, при котором взятая проба обрабатывается царской водкой и золото извлекается из раствора активированным углем. Последний озо-

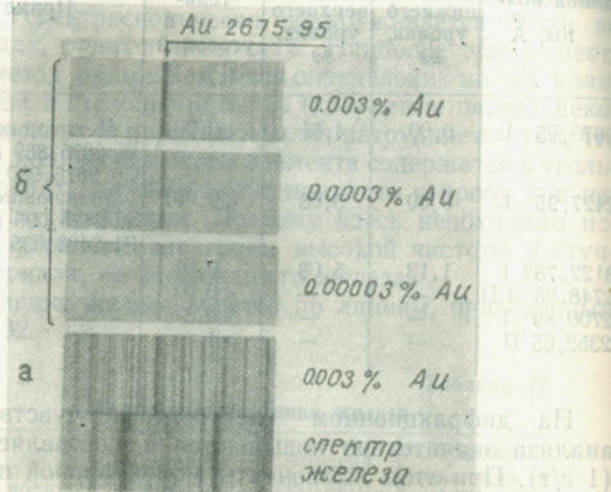


Рис. 85. Участок спектра проб с различным содержанием золота. а — в атмосфере воздуха, б — в атмосфере аргона.

ляется, и полученная зола подвергается спектральному анализу. Чувствительность этого метода составляет 0,03 г/т [131]. Ввиду неравномерности распределения золота в природных образцах его определение желательно производить из большой навески вещества.

#### Индий

В спектре индия имеется несколько весьма интенсивных линий. Однако определение его малых количеств во многих случаях является сложной задачей из-за наложения линий распространенных элементов — марганца, железа и др.

Линии, рекомендуемые для определения индия с указанием наиболее существенных наложений, приведены в таблице 34.

О присутствии в спектре мешающей линии марганца 3256,137 Å можно судить по интенсивности близлежащей

Таблица 34  
Аналитические линии индия

| Длина волны, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                       |
|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3256,090 I     | 0,27                       | 4,06                        | 0,001                               | Мешающие линии:<br>Mn 3256,137 (~0,1%);<br>W 3255,96 (1%).                                       |
| 3039,356 I     | 0,00                       | 4,06                        | 0,001                               | Мешающие линии:<br>Fe 3039,322;<br>Ge 3039,064 (0,01%);<br>W 3039,316 (1%);<br>Cu 3039,5 (>10%). |
| 3258,564 I     | 0,27                       | 4,06                        | <0,01                               | Мешающая линия<br>Mn 3258,413 (0,1%).                                                            |
| 2932,624 I     | 0,27                       | 4,48                        | 0,03—0,1                            |                                                                                                  |
| 2601,756 I     | 0,27                       | 5,01                        | 1                                   |                                                                                                  |

линии этого элемента 3252,948 Å. Кроме того, индий обладает несколько большей летучестью, чем марганец, и максимум интенсивности их линий не совпадает во времени. Контроль за присутствием в пробах германия ведется по линии Ge 2651,184 Å. При определении индия в пробах с высоким содержанием меди (медные минералы, концентраты) анализ затрудняется из-за наложения на линию In 3039,356 Å слабой линии меди 3039,5 Å (отсутствующей в опубликованных таблицах) и непрерывного фона вблизи резонансных линий меди 3247,540 и 3273,957 Å, налагающегося на другую линию индия 3256,090 Å.

На дифракционном спектрографе ДФС-13 чувствительность определения индия по линиям 3256,090 и 3039,356 Å составляет 0,0001—0,0003%. Однако линии железа и марганца и здесь не отделяются от линий индия и мешают анализу.

Самые интенсивные линии индия 4511,310 и 4101,764 Å чаще всего используются для анализа при возбуждении спектра в пламени газовой горелки. В угольной дуге определению индия по этим линиям мешает молекулярный спектр циана. Для его подавления пробы предварительно



разбавляются сернокислым калием (не менее 50%). С поступлением в дугу паров калия интенсивность полос циана уменьшается, а линии индия усиливаются. Наиболее благоприятное соотношение интенсивности молекулярных полос и аналитических линий индия осуществляется вблизи анода. В этих условиях индий можно определять начиная с концентрации 0,0001—0,0003%.

#### Кадмий

Определение кадмия ведется по линиям, приведенным в таблице 35. Наиболее чувствительная линия кадмия 2288,018 Å расположена в коротковолновой ультрафиолетовой области и при фотографировании спектров на пластинках изоорто получается несколько ослабленной. Поэтому работу желательно вести на пластинках спектральные тип III. При съемке на дифракционном спектрографе (ДФС-13; ДФС-8) для анализа удобно использовать линию 3261,050 Å, которая появляется при концентрации 0,0003%.

Таблица 35

Аналитические линии кадмия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2288,018 I    | 0,00                       | 5,39                        | 0,001                               | Сильно самообращается, пригодна только для определения малых концентраций кадмия.<br>Мешающая линия As 2288,12 (>0,01 %). |
| 3261,050 I    | 0,00                       | 3,78                        | 0,003—0,01                          | Мешающая линия Fe 3261,332.                                                                                               |
| 3403,653 I    | 3,72                       | 7,34                        | <0,1                                | Мешающая линия V 3133,329 (0,03 %).                                                                                       |
| 4799,918 I    | 3,78                       | 6,36                        | 0,1                                 |                                                                                                                           |
| 3133,167 I    | 3,78                       | 7,72                        | 0,3—0,1                             |                                                                                                                           |
| 2836,907 I    | 3,72                       | 8,07                        | 1—0,3                               |                                                                                                                           |
| 2329,281      | —                          | —                           | 3—1                                 |                                                                                                                           |
| 2868,26 I     | 3,93                       | 8,23                        |                                     |                                                                                                                           |

Кадмий — весьма летучий элемент, но из сфалеритов он испаряется замедленно, по мере сублимации самого минерала (рис. 55). Такой характер испарения кадмия приводит к увеличению интенсивности его линий, вследствие чего при работе с синтетическими эталонами результаты определения кадмия в сфалеритах получаются завышенными.

#### Кобальт

Определение кобальта ведется по линиям, приведенным в таблице 36. Самая чувствительная линия кобальта 3453,514 Å при использовании спектрографа средней дисперсии расположена близко к линии железа 3453,022 Å и линии никеля 3452,890 Å. Кроме того, на нее налагаются линии хрома, что иногда ограничивает возможность использования этой линии. Другая чувствительная линия 3405,120 Å перекрывается кантом молекулярной полосы циана 3404,8 Å. В коротковолновой области удобной является линия 2424,932 Å, но в присутствии больших количеств кремния анализу мешает полоса SiO.

Таблица 36

Аналитические линии кобальта

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                         |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 3453,514 I    | 0,43                       | 4,00                        | 0,001                               | Мешающие линии:<br>Ni 3452,890 (~0,1 %);<br>Cr 3453,328 } (>1 %).<br>Cr 3453,743 } |
| 3449,170 I    | 0,58                       | 4,16                        | ~0,003                              |                                                                                    |
| 3449,441 I    | 0,43                       | 4,01                        |                                     |                                                                                    |
| 2424,932 I    | 0,00                       | 5,09                        |                                     |                                                                                    |
| 3086,777 I    | 0,22                       | 4,22                        |                                     |                                                                                    |
| 2363,836 II   | 0,50                       | 5,72                        | <0,1                                |                                                                                    |
| 2380,483 I    | 0,58                       | 5,76                        | <0,3                                |                                                                                    |
| 2859,653 I    | 0,10                       | 5,29                        | <1                                  |                                                                                    |
|               | 0,58                       | 4,89                        |                                     |                                                                                    |

На дифракционном спектрографе ДФС-13 определенные малых количеств кобальта значительно облегчается. Линия 3453,514 Å появляется при содержании этого элемента меньше 0,0001%. Линии 3449,170 и 3449,441 Å разделяются между собой и появляются при концентрации его около 0,001%. Первая из них более чувствительна.

#### Кремний

Ввиду большой распространенности кремния его линии почти всегда присутствуют на спектрограммах, образуя характерные группы, которые облегчают ориентировку в спектре. Фотография двух групп линий приведена на рисунке 86. Кроме того, в области короче  $\lambda = 3000$  Å появляются молекулярные полосы SiO, часто мешающие проведению анализа.

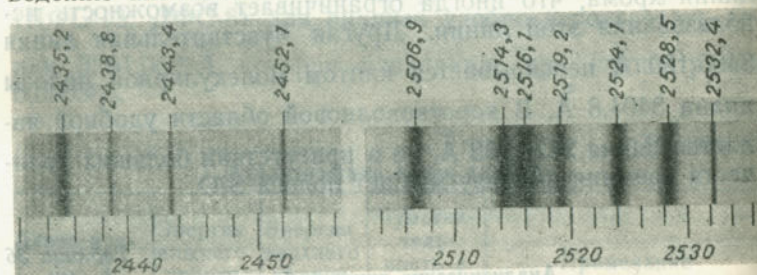


Рис. 86. Характерные группы линий в спектре кремния.

Таблица 37

Аналитические линии кремния

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                        |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 2881,595 I    | 0,78                       | 5,06                        | 0,001                               |                                   |
| 2516,109 I    | 0,03                       | 4,93                        | 0,001                               |                                   |
| 2506,896 I    | 0,01                       | 4,93                        | 0,003                               |                                   |
| 2435,160 I    | 0,78                       | 5,85                        | 0,03                                |                                   |
| 2438,77 I     | 0,00                       | 5,06                        | 1,0—0,3                             |                                   |
| 2443,37 I     | 0,01                       | 5,06                        | 1,0—0,3                             |                                   |
| 2568,63 I     | 1,90                       | 6,71                        | >5,0                                | Мешающая линия Al 2567,997 (~5%). |

#### Магний

Определение магния ведется по линиям, приведенным в таблице 38.

Таблица 38

Аналитические линии магния

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                      |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 2852,120 I    | 0,00                       | 4,33                        | 0,0003—0,001                        | Мешающие линии: Na 2852,828 (>1%); Fe 2851,798. |
| 2795,523 II   | 0,00                       | 4,41                        | 0,001                               | Мешающая линия Fe 2795,540.                     |
| 2802,698 II   | 0,00                       | 4,40                        | 0,001                               |                                                 |
| 2776,695 I    | 2,70                       | 7,14                        | ~0,1                                | Характерная группа линий.                       |
| 2778,277 I    | 2,70                       | 7,14                        | ~0,1                                |                                                 |
| 2779,832 I    | 2,70                       | 7,14                        | ~0,03                               |                                                 |
| 2781,418 I    | 2,70                       | 7,14                        | ~0,1                                |                                                 |
| 2782,974 I    | 2,70                       | 7,14                        | ~0,1                                |                                                 |
| 2790,768 II   | 4,40                       | 8,83                        | 0,3                                 |                                                 |
| 2915,447 I    | 5,73                       | 9,96                        | 3—1                                 |                                                 |

В небольших количествах магний обычно содержится в угольных электродах, что затрудняет определение его малых концентраций. При повышенных содержаниях магния (более 0,1%) появляется характерная группа из пяти линий, которая часто облегчает ориентировку в спектре (рис. 87).

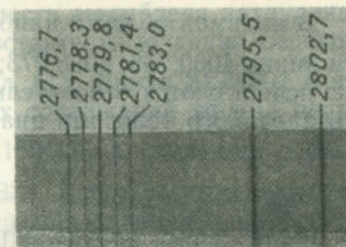


Рис. 87. Фотография участка спектра пробы, содержащей 1% магния.



Спектральное определение магния используется для установления степени доломитизации известняков, отличия кальцита от доломита, а также при изучении осадочных и изверженных пород.

#### Марганец

Марганец является относительно распространенным элементом и имеет ряд весьма чувствительных линий, которые почти всегда появляются в спектрах горных пород, руд и минералов. Линии марганца также присутствуют в спектре технического железа, который используется в качестве шкалы длин волн, что надо иметь в виду при проведении анализа. Определение марганца ведется по линиям, приведенным в таблице 39.

Таблица 39

Аналитические линии марганца

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                               |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|
| 2754,817 I    | 0,00                       | 4,42                        | <0,001                              | Характерная группа чувствительных линий. |
| 2798,270 I    | 0,00                       | 4,41                        |                                     |                                          |
| 2801,084 I    | 0,00                       | 4,41                        |                                     |                                          |
| 2933,051 II   | 1,17                       | 5,38                        | <0,01                               |                                          |
| 4823,516 I    | 2,31                       | 4,87                        | 0,03—0,1                            |                                          |
| 2638,173 II   | 3,41                       | 8,08                        | <0,3                                |                                          |
| 2639,850 II   | 4,05                       | 8,72                        | <1,0                                |                                          |
| 2384,049 I    | 0,00                       | 5,18                        | <3,0                                |                                          |

В видимой области наиболее чувствительными являются линии 4030,755; 4033,073; 4034,490 Å, которые для работы используются относительно редко из-за сильного фона, создаваемого полосами циаана.

#### Медь

Медь легко определяется, начиная с концентрации 0,0001%, на спектрографах средней дисперсии. Рекомендуемые для анализа линии приведены в таблице 40. Наиболее чувствительные линии 3247,540 и 3273,957 Å относятся

Таблица 40

Аналитические линии меди

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                       |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 3247,540 I    | 0,00                       | 3,80                        | 0,0001—                             | Мешающая линия Fe 3247,297.      |
| 3273,957 I    | 0,00                       | 3,77                        | —0,0003                             |                                  |
| 2824,370 I    | 1,38                       | 5,75                        | <0,03                               |                                  |
| 2961,165 I    | 1,38                       | 5,55                        | <0,03                               | Мешающая линия Ag 2824,370 (3%). |
| 3010,838 I    | 1,38                       | 5,48                        | ~0,2                                |                                  |
| 3108,605 I    | —                          | 8,82                        | ~1,0                                |                                  |
| 2978,295 I    | 5,37                       | 9,52                        | 5—10                                |                                  |

ся к одному мультиплету. Первая из них более интенсивна, и отношение  $\frac{I_{Cu3247,540}}{I_{Cu3273,957}}$  приближается к 2,0. Определению малых количеств меди мешает ее присутствие в угольных электродах. Поэтому необходимо применять электроды из особо чистого графита. Чувствительность определения меди по указанным линиям на спектрографе большой дисперсии составляет 0,00001%. Для определения несколько повышенных содержаний меди часто используется линия 2824,370 Å.

#### Молибден

Определение малых количеств молибдена затрудняется тем, что его наиболее чувствительные линии перекрываются линиями железа (табл. 41). Линия 3132,591 Å при наличии в пробе повышенных содержаний железа непригодна для анализа. Линия 3170,333 Å совпадает с более слабой линией железа 3170,337 Å и позволяет вести его определение в рудах и минералах начиная с концентрации 0,001%. Контроль за присутствием в спектре мешающих линий железа можно производить по линиям Fe 3129,334 и Fe 3138,518 Å.

Таблица 41

## Аналитические линии молибдена

| Длина вол-<br>ны, Å | Энергия<br>нижнего<br>уровня,<br>эв | Энергия<br>верхнего<br>уровня,<br>эв | Чувстви-<br>тельность в<br>угольной<br>дуге, % | Примечание                                                |
|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 3170,333 I          | 0,00                                | 3,89                                 | <0,001                                         | Сливается с очень<br>слабой линией железа<br>Fe 3170,337. |
| 3132,591 I          | 0,00                                | 3,94                                 | <0,001                                         | Мешающие линии:<br>Fe 3132,514;                           |
| 2816,154 II         | 1,66                                | 6,04                                 | 0,01—0,03                                      | Al 2816,189 (10%).                                        |
| 2871,508 II         | 1,53                                | 5,83                                 | 0,03                                           |                                                           |
| 3085,615            | —                                   | —                                    | 0,03—0,1                                       | Мешающая линия<br>V 2903,068 (~0,1%).                     |
| 2903,069 II         | 3,27                                | 7,52                                 | 0,3                                            |                                                           |

На дифракционном спектрографе (дисперсия 1—2 Å/мм) линия молибдена 3132,591 Å отделяется от линии железа и может быть использована для анализа начиная с содержания менее 0,0001%. Кроме того, линия железа становится диффузной и отличается от линии молибдена по внешнему виду. На рисунке 88 приведена регистраграмма участка спектра пробы, в которой содержится небольшое количество молибдена. В длинноволновой области для определения малых концентраций молибдена удобно пользоваться линией 3798,259 Å, появляющейся начиная с концентрации 0,0001%.

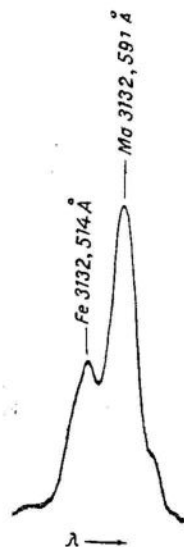


Рис. 88. Регистра-  
грамма линий  
Mo 3132,591 Å и  
Fe 3132,514 Å.

## Мышьак

Определение мышьяка ведется по линиям, приведенным в таблице 42. Наиболее чувствительная линия мышьяка 1889,79 Å может быть использована для анализа только при работе на сенсibilизированных фото-

пластинках и приборах с прозрачной для этой области спектра оптикой (особо чистый кварц, флюорит). Однако и в этом случае спектры заметно ослабляются из-за поглощения кислородом воздуха. Поэтому наилучшие результаты получаются при съемке спектров на вакуумных спектрографах (ДФС-6, ДФС-5).

Таблица 42

## Аналитические линии мышьяка

| Длина вол-<br>ны, Å | Энергия<br>нижнего<br>уровня,<br>эв | Энергия<br>верхнего<br>уровня,<br>эв | Чувстви-<br>тельность в<br>угольной<br>дуге, % | Примечание                                                      |
|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 2349,84 I           | 1,31                                | 6,56                                 | ≥0,01                                          | Появляется в спектре<br>цинковых и свинцовых<br>руд при 0,01 %. |
| 2860,44 I           | 2,25                                | 6,56                                 | 0,03                                           |                                                                 |
| 2381,18 I           | 1,35                                | 6,53                                 | 0,3—1                                          |                                                                 |
| 2990,99 I           | 2,25                                | 6,37                                 | >3                                             |                                                                 |

Чаще всего анализ ведется по линиям 2349,84 и 2860,44 Å. Иногда на линию 2349,84 Å налагается компонента молекулярного спектра SiO, которая по внешнему виду напоминает линию мышьяка и затрудняет обнаружение малых количеств этого элемента. При отсутствии в пробах повышенных количеств магния и висмута может быть использована также линия 2780,22 Å, появляющаяся в спектре начиная с концентрации менее 0,03%. Чувствительность определения мышьяка можно значительно повысить, используя камерные электроды.

В присутствии железа (анализ пиритов, железных руд) в кратере угольного электрода может образоваться малолетучее соединение, задерживающее испарение мышьяка (рис. 10).

## Никель

Определение никеля ведется по линиям, приведенным в таблице 43. Наиболее интенсивные линии никеля 3414,765 и 3050,819 Å часто отмечают в спектрах проб горных пород, руд и минералов, а также всегда присутствуют в спектре железных электродов. При повышенных



Таблица 43

## Аналитические линии никеля

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                             |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3414,765 I    | 0,13                       | 3,64                        | 0,001                               | Мешающие линии:<br>Co 3414,736 (1%);<br>Zr 3414,65 (0.1%);<br>V 3050,890 (0.1%);<br>Co 3050,932 (>1%). |
| 3050,819 I    | 0,03                       | 4,07                        | 0,001                               |                                                                                                        |
| 2992,595 I    | 0,03                       | 4,15                        | >0,01                               |                                                                                                        |
| 2834,547 I    | 0,16                       | 4,52                        | ~0,3                                |                                                                                                        |
| 2991,095 I    | 0,27                       | 4,40                        | ~1                                  |                                                                                                        |

концентрациях никеля, кроме названных в таблице линий, можно пользоваться группой линий, расположенных в коротковолновой области спектра: 2325,794 I (>0,003%); 2329,963 I (>0,01%); 2394,518 II (~0,1%) и 2331,698 I Å (~0,3%). Чувствительность определения, указанная для этих линий, получена при съемке спектров на фотопластинках спектрального типа III. При работе с другими фотоэлементами (изоорто), имеющими пониженную чувствительность в этой области, названные линии могут оказаться значительно ослабленными.

## Ниобий

Спектрографическое определение ниобия имеет ряд преимуществ перед химическим анализом и может быть успешно применено для изучения горных пород, руд и минералов на содержание этого элемента. Анализ можно вести по линиям, приведенным в таблице 44. Для анализа титановых минералов рекомендуются также линии Nb 2671,933 и 2716,630 Å, появляющиеся при концентрации ~0,03% и свободные от наложения линий титана.

На дифракционном спектрографе (ДФС-13) определение малых количеств ниобия можно производить по линии 3163,403 Å, появляющейся при содержании 0,0003%. Другие линии (Nb 3094,172; 3130,780; 2927,804; 2950,876 Å)

Таблица 44

## Аналитические линии ниобия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                                                |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3094,172 II   | 0,51                       | 4,50                        | 0,003                               | Мешающие линии:<br>Al 3092,716 (>0,3%);<br>Cu 3093,989 (>1%);<br>Ti 3130,804 (0,03%);<br>Be 3130,416 } (>0,001%);<br>Be 3131,064 }<br>V 3130,262 (~0,1%). |
| 3130,780 II   | 0,44                       | 4,38                        | 0,003                               |                                                                                                                                                           |
| 2927,804 II   | 0,51                       | 4,73                        | 0,01                                |                                                                                                                                                           |
| 2950,876 II   | 0,51                       | 4,69                        | 0,01                                |                                                                                                                                                           |
| 3163,403 II   | 0,37                       | 4,28                        | 0,01                                |                                                                                                                                                           |
| 2908,236 II   | 0,29                       | 4,53                        | 0,03                                | Мешающая линия<br>V 2841,039 (>0,3%).                                                                                                                     |
| 2841,141 II   | 0,37                       | 4,72                        | 0,1                                 |                                                                                                                                                           |
| 2412,460 II   | 1,03                       | 6,14                        | 0,3-1                               |                                                                                                                                                           |

при дисперсии 2 Å/мм становятся широкими и менее удобными для работы.

Самые чувствительные линии нейтрального атома ниобия 4058,933 и 4079,726 Å перекрываются линиями марганца 4058,930 и 4079,422 Å, железа 4058,766 Å, циркония 4058,624 Å, молекулярной полосой циана и используются для анализа редко. Кроме того, интенсивность названных линий несколько снижается ввиду того, что ниобий поступает в разряд в конце экспозиции, когда устанавливается высокая температура дуги, резко уменьшающая концентрацию нейтральных атомов ниобия за счет ионизации.

## Олово

Определение олова ведется по линиям, приведенным в таблице 45. Наиболее чувствительная линия олова 3175,046 Å расположена вблизи интенсивной линии железа, что иногда затрудняет ее использование. Чаще определение малых количеств олова производится по линиям 2839,989 и 3034,120 Å; следует обращать особое внимание

на наличие в пробе хрома, линии которого совпадают с обеими названными линиями олова.

Таблица 15

Аналитические линии олова

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                         |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 3175,046 I    | 0,42                       | 4,31                        | <0,001                              | Мешающие линии:<br>Fe 3175,447;<br>Fe 3175,035;                    |
| 2839,989 I    | 0,42                       | 4,77                        | <0,001                              | Cr 2840,01 (0,3 %);<br>Mn 2839,997 (3 %);<br>Cr 3034,190 (<0,1 %). |
| 3034,120 I    | 0,21                       | 4,28                        | 0,001                               |                                                                    |
| 2421,693 I    | 1,06                       | 6,16                        | 0,01—0,03                           | Мешающая линия<br>Mg 2852,120 (>1 %).                              |
| 2850,618 I    | —                          | 5,41                        | 0,01—0,03                           |                                                                    |
| 2334,808 I    | —                          | 5,51                        | <0,1                                | Мешающая линия<br>As 3032,85 (>0,3 %).                             |
| 3032,775 I    | —                          | 6,21                        | <0,1                                |                                                                    |
| 2913,542 I    | —                          | 6,38                        | 0,3—0,1                             |                                                                    |
| 2812,566 I    | —                          | —                           | 1—0,3                               |                                                                    |

На дифракционном спектрографе чувствительность анализа по линии 3175,046 Å составляет менее 0,0001%. Линия Fe 3175,447 Å здесь отстоит от линии олова достаточно далеко, но более слабая линия железа 3175,035 Å при малых содержаниях олова мешает его определению.

Элементы платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Os)

Спектрографический метод не позволяет вести прямое определение элементов платиновой группы в большинстве природных объектов, так как содержание их обычно очень мало. Для повышения чувствительности анализа необходимо производить предварительное концентрирование этих элементов пробирным или химическим методами.

Пробирный метод основан на способности серебра, золота и некоторых платиновых металлов легко образовывать сплавы со свинцом, который извлекает и концентрирует эти элементы, находящиеся в пробах в рассеянном состоянии. Для этой цели анализируемый материал смешивается с окисью свинца и восстановителем (уголь, крах-

мал и др.) и нагревается до высокой температуры в специальных тиглях. Образовавшийся при восстановительной плавке металлический свинец растворяет благородные металлы. После остывания свинцовый королек отделяется от шлака и подвергается шерберной плавке, где свинец окисляется и улетучивается. Окончательное удаление свинца производится путем купелирования — плавки на капелях, изготовленных из костяной муки и обладающих свойством впитывать окись свинца и непроницаемых для расплавленных металлов. В результате на капли образуется серебряный королек, который затем подвергается спектральному анализу. В серебряном корольке удается почти полностью сконцентрировать платину, палладий и большую часть родия. Остальные элементы — осмий, рутений и иридий в значительной мере теряются — окисляются и улетучиваются или переходят в шлак. Для обнаружения осмия и рутения рекомендуется купеляцию свинцового королька не доводить до конца, благодаря чему можно частично предотвратить их потерю [14]. В пробах, обогащенных медью (медные минералы, богатые руды и концентраты), медь перед пробирной плавкой должна удаляться химическим путем. При этой операции возможны также потери родия и палладия [37].

Концентрирование платины, палладия, родия и золота может производиться осаждением их совместно с медью с последующим спектральным определением этих элементов в медном корольке [103].

Элементы платиновой группы в полученных таким путем свинцовых, серебряных и медных корольках, а также в отдельных природных образцах (самородное золото, некоторые сульфиды — пирротин, пентландит, никельсодержащие пириты и др.) и технологических продуктах могут определяться по линиям, представленным в приводимых ниже таблицах.

Определение платины ведется по линиям, приведенным в таблице 46.

На дифракционном спектрографе линия платины 3064,71 Å появляется начиная с концентрации 0,0003%, но из-за наложения никеля она не всегда может быть использована. В этом случае анализ следует вести по линии 2997,97 Å, которая появляется начиная с концентрации 0,001%.



Таблица 46

## Аналитические линии платины

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                        |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2659,454 I    | 0,00                       | 4,64                        | 0,001                               | Мешающие линии:<br>Ru 2659,615 ( $>0,3\%$ );<br>Ni 3064,623 ( $>0,03\%$ );<br>Ru 3064,838 ( $>0,1\%$ );<br>Ir 2830,168 ( $1\%$ ). |
| 3064,71 I     | 0,00                       | 4,03                        | 0,001                               |                                                                                                                                   |
| 2830,295 I    | 0,00                       | 4,36                        | 0,003                               |                                                                                                                                   |
| 2929,794 I    | 0,00                       | 4,21                        | 0,005                               |                                                                                                                                   |
| 2650,86 I     | —                          | —                           | 0,01—0,03                           | Мешающие линии:<br>Pb 2650,4 ( $>10\%$ );<br>Sn 2913,542 ( $>0,3\%$ );<br>Ru 2403,176 ( $>3\%$ ).                                 |
| 2913,542 I    | —                          | —                           | 0,3                                 |                                                                                                                                   |
| 2403,089 I    | —                          | —                           | 0,3                                 |                                                                                                                                   |
| 2603,142 I    | —                          | —                           | 1                                   |                                                                                                                                   |

Определение палладия ведется по линиям, приведенным в таблице 47.

Таблица 47

## Аналитические линии палладия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                      |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3421,24 I     | 0,96                       | 4,56                        | $>0,0003$                           | Мешающие линии:<br>Cr 3421,20 ( $0,3\%$ );<br>Ni 3421,342 ( $<1\%$ );<br>Ni 3243,058 ( $>0,1\%$ );<br>Ti 3241,984 ( $>0,1\%$ ). |
| 3242,72 I     | 0,81                       | 4,62                        | $>0,0005$                           |                                                                                                                                 |
| 3027,92 I     | 0,96                       | 5,03                        | $<0,01$                             |                                                                                                                                 |
| 2922,492 I    | 0,81                       | 5,03                        | $<0,1$                              |                                                                                                                                 |
| 2854,581 II   | —                          | 8,3                         | $\leq 3$                            |                                                                                                                                 |

На спектрографе ДФС-13 можно пользоваться более чувствительной линией Pd 3404,60 Å ( $<0,0001\%$ ), которая при съемке спектров на кварцевом спектрографе ИСП-28 перекрывается линией железа Fe 3404,357 Å и кантом молекулярной полосы CN 3404,8 Å, а также линией

Pd 3242,72 Å ( $\geq 0,0001\%$ ). Для определения повышенных концентраций палладия на этом спектрографе рекомендуются линии 3142,81 (0,03%) и 3065,30 Å (0,005%). Последняя расположена вблизи чувствительной линии платины 3064,71 Å, что весьма удобно при совместном определении этих элементов.

Определение родия ведется по линиям, приведенным в таблице 48.

Таблица 48

## Аналитические линии родия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                              |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3434,893 I    | 0,00                       | 3,59                        | 0,0005                              | Мешающие линии:<br>Mo 3434,790 ( $0,3\%$ );<br>Ru 3435,186 ( $\sim 0,5\%$ );<br>Ir 3434,757 ( $>0,3\%$ );<br>Co 3474,018 ( $>0,03\%$ ). |
| 3474,780 I    | 0,43                       | 3,98                        | $<0,01$                             |                                                                                                                                         |
| 3263,144 I    | —                          | —                           | $<0,03$                             |                                                                                                                                         |
| 2968,663 I    | —                          | —                           | $\sim 0,1$                          |                                                                                                                                         |
| 2826,42       | —                          | —                           | $\leq 0,3$                          |                                                                                                                                         |
| 2824,075 I    | —                          | —                           |                                     |                                                                                                                                         |

На дифракционном спектрографе большой дисперсии линия 3434,893 Å появляется начиная с концентрации менее 0,0001%. Кроме того, удобно пользоваться чувствительной линией родия 3396,85 Å (с 0,0003%), отделяющейся от линии железа 3396,978 Å, которая на спектрографе ИСП-28 мешает анализу.

Определение рутения ведется по линиям, приведенным в таблице 49.

На дифракционном спектрографе линия 3436,737 Å появляется при концентрации 0,0003%, а 3417,353 Å — при 0,003%. Может быть также использована интенсивная линия 3428,309 Å, которая на спектрографе ИСП-28 перекрывается линией железа.

Таблица 49

## Аналитические линии рутения

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                            |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 3436,737 I    | 0,15                       | 3,74                        | 0,001                               | Мешающие линии:<br>Ir 3437,006 (<1%);<br>Ni 3437,280 (>0,1%);<br>Co 3417,154 (<0,1%). |
| 3417,353 I    | 0,26                       | 3,87                        | <0,005                              |                                                                                       |
| 2810,553 I    | 0,15                       | 4,54                        | 0,03                                |                                                                                       |
| 2810,033 I    | 0,26                       | 4,65                        | 0,1                                 |                                                                                       |
| 2945,668 II   | 2,39                       | 6,58                        | 0,3                                 |                                                                                       |
| 2475,406 I    | 0,92                       | 5,91                        | <1                                  |                                                                                       |

Одновременное определение элементов платиновой группы на спектрографе ИСП-28 затрудняется из-за того, что невозможно получить одинаково проработанный спектр в области 3400—3500 Å, где расположены основные аналитические линии палладия, родия и рутения, и в области 3000—2600 Å, где, в частности, находится наиболее интенсивная линия платины 2659,454 Å. Для выравнивания интенсивности спектра в указанном интервале целесообразно перед щелью спектрографа установить специально подобранный фильтр. Например, можно использовать раствор сернистого никеля в дистиллированной воде, у которого в области длиннее  $\lambda = 3400$  Å начинается полоса поглощения.

Определение иридия ведется по линиям, приведенным в таблице 50.

При работе на спектрографе ДФС-13 линия 3220,772 Å появляется начиная с содержания 0,0005%. Кроме того, для анализа можно рекомендовать линии 3133,321 (0,001%) и 2502,98 Å (<0,001%).

Определение осмия ведется по линиям, приведенным в таблице 51. На дифракционном спектрографе ДФС-13 чувствительность определения осмия по линиям 2909,061 и 3058,66 Å повышается до 0,001%. Однако и здесь анализу мешают наложения линий некоторых элементов — молибдена, хрома, рения и др.

Таблица 50

## Аналитические линии иридия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                   |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 3220,772 I    | 0,35                       | 4,18                        | ≥0,003                              | Мешающие линии:<br>Pb 3220,538 (~10%);<br>Ni 3221,273 (<3%). |
| 2924,792 I    | 0,00                       | 4,22                        | <0,01                               |                                                              |
| 3068,897 I    | 0,35                       | 4,37                        | >0,01                               |                                                              |
| 2363,042      | —                          | —                           | 0,1                                 |                                                              |
| 2602,035 I    | —                          | —                           | ~1                                  |                                                              |

Таблица 51

## Аналитические линии осмия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2909,061 I    | 0,00                       | 4,24                        | 0,003                               | Мешающие линии:<br>V 2908,810 (>0,01%);<br>Cr 2909,049 (>0,3%);<br>Mo 2909,116 (>0,1%);<br>Fe 2908,859;<br>Ru 3058,768 } (>3%);<br>Ru 3058,655 }<br>Re 3058,780 (~0,1%);<br>Fe 3059,086;<br>Cr 2838,78;<br>Ni 2838,951;<br>Ru 2838,846 |
| 3058,66 I     | 0,00                       | 4,03                        | 0,003                               |                                                                                                                                                                                                                                        |
| 2838,626 I    | 0,63                       | 4,98                        | ~0,03                               |                                                                                                                                                                                                                                        |

Дальнейшего повышения чувствительности анализа можно достигнуть путем использования камерных электродов. Благодаря высокой летучести кислородных соединений осмия удастся производить его фракционное испарение из большой навески. Для улучшения процесса испарения анализируемые пробы должны предварительно разбавляться соединениями, легко отдающими кислород. Подходящим для этой цели веществом является основной азотнокислый висмут, который добавляется к пробе в пя-



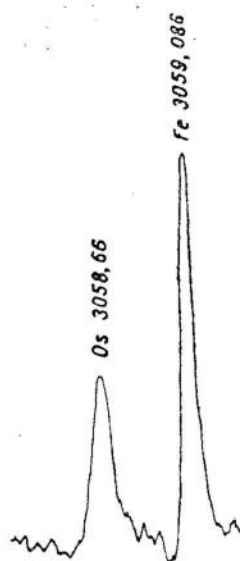


Рис. 89. Регистрограмма участка спектра пробы, содержащей 0,00015% осмия. (Спектрограф ДФС-3).

тах [129]. На рисунке 89 приведена регистрограмма участка спектра природного образца, содержащего около 0,00015% осмия. Спектр получен при испарении пробы из камерного электрода.

Редкоземельные элементы и иттрий  
(Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho,  
Er, Tm, Yb, Lu).

Редкие земли вместе с иттрием представляют группу весьма близких по химическим свойствам элементов, обычно встречающихся в природе совместно. В количественных соотношениях между содержанием отдельных элементов в породах и минералах наблюдаются существенные различия. Условно принято выделять две главные природные ассоциации — цериевые минералы, в которых преобладают лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, и иттриевые — с преобладанием иттрия, гадоли-

ния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция. Появление в спектре линии хотя бы одного из элементов служит указанием на вероятное присутствие других элементов этой группы.

Спектрографический метод дает возможность определять редкоземельные элементы во многих горных породах и минералах (граниты, апатиты, фосфориты, флюориты, сфены, цирконы и др.). На кварцевом спектрографе с относительно высокой чувствительностью определяются иттрий, лантан, иттербий и лютеций. Кроме того, надежно обнаруживаются гадолиний, церий, европий и эрбий. Остальные элементы фиксируются только в отдельных благоприятных случаях. Наилучшим образом определение всех редкоземельных элементов производится с помощью дифракционного спектрографа большой дисперсии [26, 81, 101]. Для некоторых элементов (Nd, Eu, Ce, Pr) определенные преимущества дает также стеклянный спектрограф (ИСП-51 с камерой УФ-84).

Во многих случаях для полной характеристики состава пород, руд и минералов с малым содержанием редких земель целесообразно производить их предварительное концентрирование и выделение химическим путем. Это дает возможность еще более повысить чувствительность анализа и определять все элементы рассматриваемой группы. Анализ обогащенных проб и редкоземельных минералов, ввиду сложности их спектров, представляет значительные трудности. Для облегчения расшифровки спектрограмм богатые редкими землями пробы рекомендуется разбавлять угольным порошком, углекислым кальцием или кварцем в соотношениях 1 : 10 и 1 : 50, что дает возможность освободиться от большого числа слабых линий, мешающих работе [78, 92, 111]. Разбавление угольным порошком, кроме того, способствует восстановлению редкоземельных элементов, что ускоряет их испарение (рис. 90). Благоприятные для восстановления этих элементов условия создаются также при разбавлении проб металлическим кремнием или силикокальцием ( $\text{CaSi}_2$ ) [98].

Большое значение при определении редкоземельных элементов имеет устранение молекулярных полос циана, которые перекрывают многие их чувствительные линии. С этой целью съемка спектров в области от 3500 до

4600 Å должна производиться в атмосфере углекислого газа.

Для выделения суммы редких земель из минералов и горных пород существуют различные методы, которые выбираются в зависимости от состава анализируемых мате-

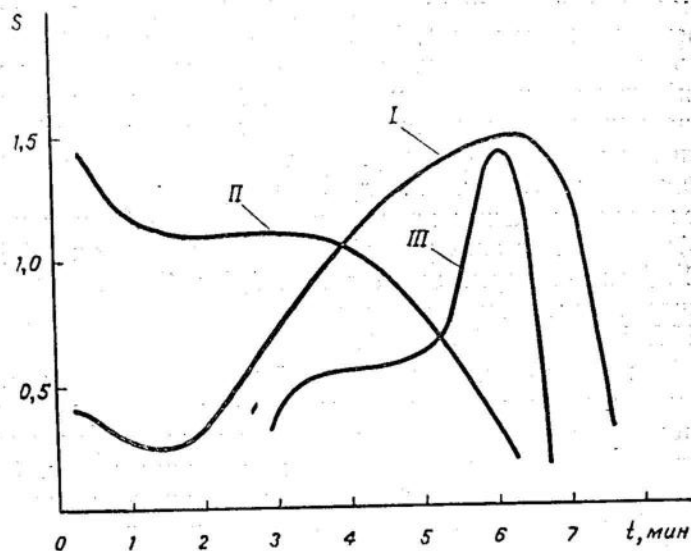


Рис. 90. Кривые испарения лантана. I — из монацита, II — из смеси монацита с угольным порошком, III — из смеси монацита с кварцем.

риалов. Наиболее универсальным является разложение проб плавиковой кислотой. При этом редкие земли, торий и скандий вместе со щелочноземельными металлами остаются в осадке в виде фторидов, а мешающие их спектральному определению элементы — титан, цирконий, железо, ниобий, тантал и другие, переходят в фильтрат. Кремний удаляется в виде летучего соединения  $\text{SiF}_4$ . Осадок фторидов растворяется в концентрированной серной кислоте, редкоземельные элементы отделяются от кальция аммиаком и осаждаются в виде оксалатов. При отсутствии платиновой посуды разложение проб может производиться сплавлением со щелочами. Фосфориты, апатиты, кальциты, флюориты могут разлагаться также азотной

или серной кислотой. Ход выделения суммы редкоземельных элементов описан в работах [2, 13, 84].

Для анализа металлометрических проб предложена упрощенная методика химического концентрирования редкоземельных элементов, позволяющая значительно сократить время, затрачиваемое на эту операцию [107].

Иттрий. Определение иттрия ведется по линиям, приведенным в таблице 52.

Таблица 52

Аналитические линии иттрия

| Длина волны, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                  |
|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| * 4374,94 II   | 0,41                       | 3,23                        | 0,001—0,003                         | Мешающая линия Mn 4374,9.                                                   |
| * 3774,33 II   | 0,13                       | 3,40                        | 0,01                                | Мешающие линии: Ti 3241,984 (0,01%); Ti 3217,056 (0,1%); Ce 3327,90 (> 1%). |
| 3242,30 II     | 0,18                       | 3,99                        | < 0,003                             |                                                                             |
| 3216,70 II     | 0,13                       | 3,97                        | 0,01—0,003                          |                                                                             |
| 3327,89 II     | 0,41                       | 4,12                        | 0,01—0,003                          |                                                                             |
| 3203,33 II     | 0,10                       | 3,96                        | ~ 0,01                              |                                                                             |
| 3195,62 II     | 0,10                       | 3,97                        | ~ 0,01                              |                                                                             |
| 2422,22 II     | 0,41                       | 5,50                        | 0,03                                |                                                                             |

При съемке на дифракционном спектрографе линии титана 3241,984 и 3217,056 Å отстоят достаточно далеко от линий иттрия и анализу не мешают. Чувствительность определения по линии 3242,30 Å повышается до 0,0001%. Линия 3216,70 Å появляется с концентрации 0,0003%. Начиная с содержания 0,001% можно также пользоваться линией 3200,28 Å, которая отделяется от мешающей линии титана 3199,915 Å. На рисунке 91 приведена фотография участков спектра пробы, содержащей иттрий и титан. Однако при анализе титановых минералов (сфены, ильмениты и др.) указанные линии титана настолько интенсивны, что они маскируют линии иттрия даже при съемке спектров на приборах большой дисперсии. В этом случае определение ведется по линиям 3203,33 и 3327,89 Å.

Достигаемая на дифракционном спектрографе чувстви-



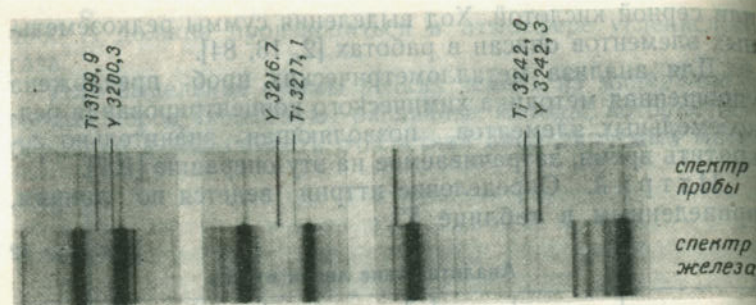


Рис. 91. Фотография участков спектра пробы, содержащей 0,003% иттрия. (Спектрограф ДФС-13).

Чувствительность определения иттрия почти в 20 раз выше среднего содержания в земной коре, что позволяет производить его изучение во многих горных породах и минералах.

**Лантан.** Определение лантана ведется по линиям, приведенным в таблице 53. Кроме того, могут быть использованы молекулярные полосы  $\text{LaO}$  с резко выраженными кантами 4381,9; 4418,1 и 5599,9 Å, появляющиеся с концентрации 0,1%. Полосы имеют красное оттенение. На дифракционном спектрографе чувствительность анализа повышается до 0,0003% по линиям 4333,76 и 3988,51 Å. Начиная с 0,001% анализ удобно производить по линии 3245,13 Å.

Таблица 53  
Аналитические линии лантана

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                                                                                  |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4333,76 II    | 0,17                       | 3,02                        | >0,003                              | Мешающие линии:<br>Zr 4333,28 (>10%);<br>Zr 3988,68 (>5%);<br>Ce 3337,502 (>3%);<br>Cu 3337,844 (0,3%);<br>Fe 3337,666;<br>Yb 3337,18 (0,2%);<br>Ce 3245,124 (~1%);<br>Mn 2610,202 (>0,3%). |
| * 3988,51 II  | 0,40                       | 3,50                        | ~0,01                               |                                                                                                                                                                                             |
| 3337,49 II    | 0,40                       | 4,10                        | <0,01                               |                                                                                                                                                                                             |
| 3245,13 II    | 0,17                       | 3,98                        | 0,01                                |                                                                                                                                                                                             |
| 2610,34 II    | —                          | —                           | ~0,1                                |                                                                                                                                                                                             |
| 2893,07 II    | —                          | —                           | ~0,3                                |                                                                                                                                                                                             |
| 2319,44 II    | —                          | —                           | <1                                  |                                                                                                                                                                                             |

Благодаря высокой чувствительности определения и относительно большой распространенности лантан может явиться поисковым элементом для обнаружения цериевой группы редких земель.

**Церий.** Определение церия можно проводить по линиям, приведенным в таблице 54.

Таблица 54  
Аналитические линии церия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                         |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| *4137,646 II  | 0,04                       | 3,02                        | 0,03                                |                                                                                    |
| *4296,680 II  | 0,04                       | 2,91                        | 0,03                                | Мешающая линия<br>Zr 4296,74 (~3%).                                                |
| *4391,661 II  | 0,32                       | 3,13                        | 0,1—0,03                            |                                                                                    |
| 3201,714 II   | 0,85                       | 4,71                        | 0,1—0,3                             | Мешающие линии:<br>Ti 3201,594 (>3%);<br>Sm 3201,792 (>0,3%);<br>Dy 3201,62 (>1%). |
| 3221,171 II   | 0,56                       | 4,39                        | 0,3                                 |                                                                                    |
| 3763,010 II   | 0,89                       | 4,92                        | 0,3                                 | Мешающая линия<br>Cu 3063,411 (>0,3%).                                             |

Несмотря на относительно большую распространенность церия, его часто не удается обнаружить на кварцевом спектрографе средней дисперсии из-за недостаточной чувствительности анализа. На дифракционном спектрографе ДФС-13 церий можно определить по линии 4137,646 Å начиная с концентрации 0,003%, а по линиям 3201,714 и 3221,171 Å — с 0,01%.

**Празеодим.** Определение празеодима ведется по линиям, расположенным в видимой области спектра (табл. 55). Линии этого элемента в ультрафиолетовой области мало чувствительны.

При съемке спектров на дифракционном спектрографе чувствительные линии празеодима 4222,98 и 4225,327 Å появляются при содержании 0,003%. Надо учитывать, что при работе на этом приборе у многих линий празеодима

Таблица 55

## Аналитические линии празеодима

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                       |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| *4222,98 II   | 0,05                       | 2,98                        | 0,03                                | Мешающие линии:<br>Са 4226,728 (~10%);<br>Се 4179,29 (~1%);<br>Са 3968,470 (~10%);<br>Ti 3168,519 (~0,1%);<br>Ti 3121,599 (>1%). |
| *4179,422 II  | 0,20                       | 3,16                        | 0,03                                |                                                                                                                                  |
| *3964,825 II  | 0,05                       | 3,17                        | 0,1                                 |                                                                                                                                  |
| *3965,263 II  | 0,20                       | 3,32                        | 0,1                                 |                                                                                                                                  |
| 3168,54 II    | —                          | —                           | 1                                   |                                                                                                                                  |
| 3121,57 II    | —                          | —                           | >1                                  |                                                                                                                                  |

выявляется сверхтонкая структура. На рисунке 92 приведена регистрограмма линии празеодима 4241,02 Å, полученная при дисперсии 1 Å/мм (решетка 1200 штр/мм, второй порядок).

Неодим. Определение неодима ведется по линиям, приведенным в таблице 56.

На самую чувствительную аналитическую линию неодима 4303,573 Å при больших содержаниях кальция налагается фон от интенсивной линии Са 4302,527 Å. Это затрудняет ее использование для анализа таких минералов, как апатиты, фосфориты, кальциты, флюориты и др. Кроме того, с ней совпадает слабая линия железа 4303,5 Å. Используя атмосферу углекислого газа, определение неодима можно вести по линии 4156,083 Å, которая свободна от помех со стороны кальция. При работе на дифракционном спектрографе ДФС-13 указанные линии появляются начиная с содержания 0,003%. Определение неодима в цериновых минералах (монацит, церит,

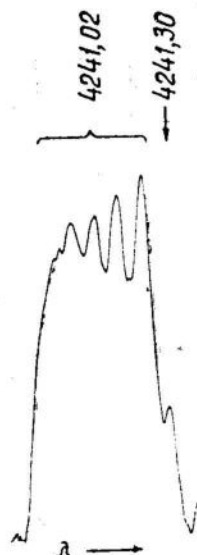


Рис. 92. Сверхтонкая структура линии празеодима 4221,02 Å. (Дисперсия 1 Å/мм).

Таблица 56

## Аналитические линии неодима

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                           |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| *4303,573 II  | 0,00                       | 2,87                        | ~0,03                               | Мешающие линии:<br>Са 4302,527 (>10%);<br>Pr 4303,59 (>0,3%);<br>Zr 4156,24 (~0,1%). |
| *4156,083 II  | 0,18                       | 3,15                        | ~0,03                               |                                                                                      |
| *4284,518 II  | 0,63                       | 3,51                        | 0,1                                 |                                                                                      |
| 3115,172 II   | —                          | —                           | >0,3                                | Мешающие линии:<br>Sm 3115,04 (>1%);<br>Er 3115,10 (~0,3%);<br>Yb 3115,32 (>0,3%).   |

ортит и др.) удобно также производить по линии 3115,172 Å, появляющейся при съемке спектров на этом приборе с концентрации 0,03%.

Самарий. Определение самария связано с большими трудностями из-за малой интенсивности его линий и многочисленных наложений на них линий других элементов. На кварцевом и стеклянном спектрографах анализ можно иногда произвести по линиям, приведенным в таблице 57.

Таблица 57

## Аналитические линии самария

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                                                    |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| *4279,678 II  | 0,28                       | 3,16                        | 0,03 - 0,1                          | Мешающие линии:<br>Ce 4280,141 (>10%);<br>Ti 4263,134 (>1%);<br>Ce 3365,84 (>10%);<br>Cu 3365,349 (>3%);<br>Dy 3207,10 (>0,1%);<br>Ce (>10%);<br>Fe 3207,092. |
| *4262,677 II  | 0,38                       | 3,27                        | 0,03 - 0,1                          |                                                                                                                                                               |
| 3365,863 II   | —                          | —                           | 0,03 - 0,1                          |                                                                                                                                                               |
| 3207,185 II   | 0,00                       | 3,85                        | >0,1                                |                                                                                                                                                               |

Однако все эти линии перекрываются линиями других элементов. Поэтому самарий рекомендуется определять на дифракционном спектрографе ДФС-13. В видимой области



можно использовать линии 4424,339 ( $\sim 0,003\%$ ), и 4329,016 Å (0,01%), а в ультрафиолетовой — 3218,614 и 3152,09 Å ( $>0,03\%$ ).

Европий. Определение европия ведется по линиям, приведенным в таблице 58. На кварцевом спектрографе

Таблица 58

Аналитические линии европия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                                                       |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * 4129,73 II  | 0,00                       | 2,99                        | 0,001                               | Мешающие линии:<br>Y 4204,69 ( $>0,1\%$ );<br>Ce 4204,74 ( $>1\%$ );<br>Ce 4205,16 ( $>1\%$ ).                                                                   |
| * 4205,05 II  | 0,00                       | 2,93                        | 0,001                               |                                                                                                                                                                  |
| * 3819,67 II  | 0,00                       | 3,23                        | $>0,01$                             | Мешающие линии:<br>Y 2813,64 ( $>10\%$ );<br>Er 2906,50 ( $\sim 1\%$ );<br>Dy 2906,39 ( $\sim 1\%$ );<br>Ce 2727,69 ( $>10\%$ );<br>Fe 2727,538;<br>Fe 2728,020. |
| 2813,95 II    | 0,00                       | 4,39                        | 0,01                                |                                                                                                                                                                  |
| 2906,68 II    | 0,00                       | 4,25                        | $\sim 0,01$                         |                                                                                                                                                                  |
| 2727,77 II    | 0,00                       | 4,52                        | $\sim 0,01$                         |                                                                                                                                                                  |
| 2820,78 II    | 0,00                       | 4,37                        | $>0,03$                             |                                                                                                                                                                  |
| 2685,65 II    | —                          | —                           | $\leq 0,3$                          |                                                                                                                                                                  |

ИСП-28 надежное определение европия может производиться начиная с концентрации 0,01% по одновременному появлению в спектре линий 2813,95; 2906,68 и 2727,77 Å. Это дает возможность обнаруживать европий в некоторых минералах, обогащенных элементами цериевой группы, например в монаците. Используя атмосферу углекислого газа и стеклянный спектрограф ИСП-51, можно повысить чувствительность анализа до 0,001% по линии 4129,73 Å. На рисунке 93 приведены фотографии участка спектра, где расположены аналитические линии европия при испарении пробы в воздухе и в атмосфере углекислого газа.

При съемке спектров на дифракционном спектрографе ДФС-13 линии 2727,77; 2813,95; 2906,68; 3819,67; 4129,73 Å

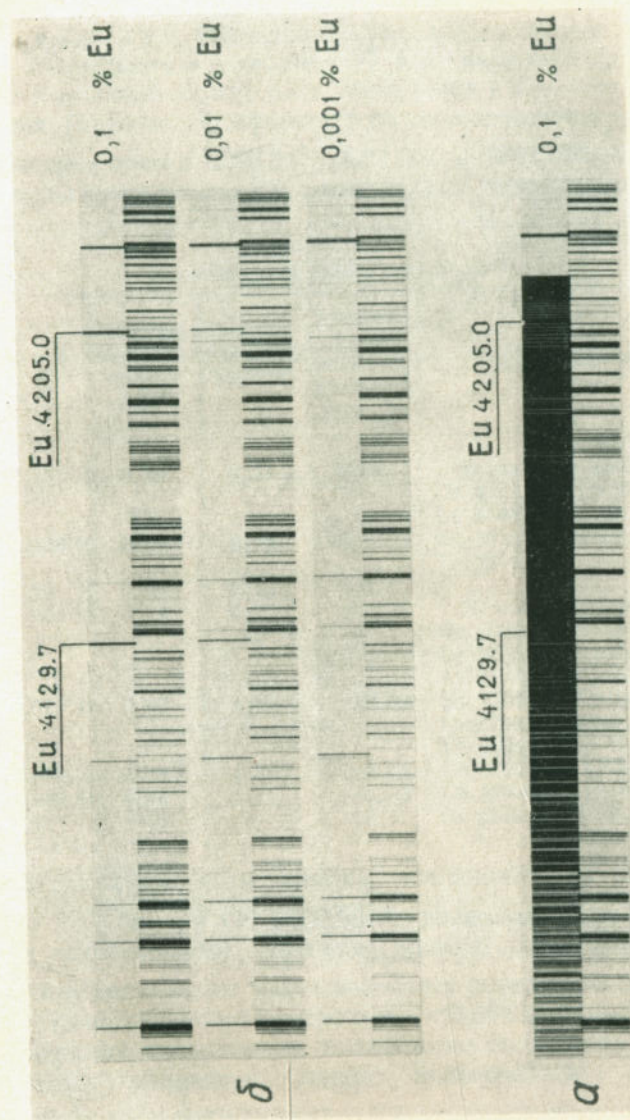


Рис. 93. Спектры проб, содержащих европий, полученные в атмосфере углекислого газа и воздуха. а — угольная дуга в атмосфере воздуха; б — то же в атмосфере углекислого газа.

появляются с концентрации 0,0005%. Последние две линии при дисперсии 2 Å/мм становятся широкими из-за неразрешенной сверхтонкой структуры.

Г а д о л и н и й. Определение гадолиния ведется по линиям, приведенным в таблице 59. На кварцевом спектрографе гадолиний может быть обнаружен в некоторых минералах (апатиты, фосфориты) по одновременному появлению трех линий 3032,845; 3034,051 и 3027,602 Å. При съемке на дифракционном спектрографе чувствительность

Таблица 59

Аналитические линии гадолиния

| Длина вол-<br>ны, Å | Энергия<br>нижнего<br>уровня,<br>эв | Энергия<br>верхнего<br>уровня,<br>эв | Чувстви-<br>тель-<br>ность в<br>угловой<br>дуге, % | Примечание                                                                                                                                                                                                                      |
|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * 4184,252 II       | 0,49                                | 3,44                                 | 0,03                                               | Мешающие линии:<br>Ce 4184,38 (>10%);<br>Lu 4184,26 (~0,1%);<br>Eu 3916,46 (>1%);<br>Ti 3916,476.                                                                                                                               |
| * 3916,508 II       | 0,60                                | 3,75                                 | 0,1                                                |                                                                                                                                                                                                                                 |
| * 3768,39 II        | 0,08                                | 3,35                                 | >0,1                                               |                                                                                                                                                                                                                                 |
| 3032,845 II         | 0,18                                | 4,15                                 | >0,03                                              | Мешающие линии:<br>Ce 3032,73 (~3%);<br>Sn 3032,775 (>0,1%);<br>As 3032,85 (>0,3%);<br>Sn 3034,120 (>0,003%);<br>Cr 3034,190 (>0,1%);<br>Th 3034,069 (~0,1%);<br>Ce 3027,63 (>3%);<br>Ce 3358,49 (>10%);<br>Bi 2809,625 (0,3%). |
| 3034,051 II         | 0,03                                | 4,10                                 | >0,03                                              |                                                                                                                                                                                                                                 |
| 3027,602 II         | 0,14                                | 4,22                                 | >0,03                                              |                                                                                                                                                                                                                                 |
| 3358,620 II         | 0,03                                | 3,71                                 | ~0,03                                              |                                                                                                                                                                                                                                 |
| 2809,71             | —                                   | —                                    | <0,1                                               |                                                                                                                                                                                                                                 |

определения по этим линиям повышается до 0,001%. Кроме того, линия Gd 3100,504Å, расположенная между двумя интенсивными линиями железа, при дисперсии 2 Å/мм отделяется от них и позволяет определять гадолиний начиная с концентрации <0,001% (рис. 94). В минералах, содержащих повышенные количества редкоземельных элементов, можно пользоваться линией 2809,720Å (<0,003%), свободной от наложений церия и иттрия.



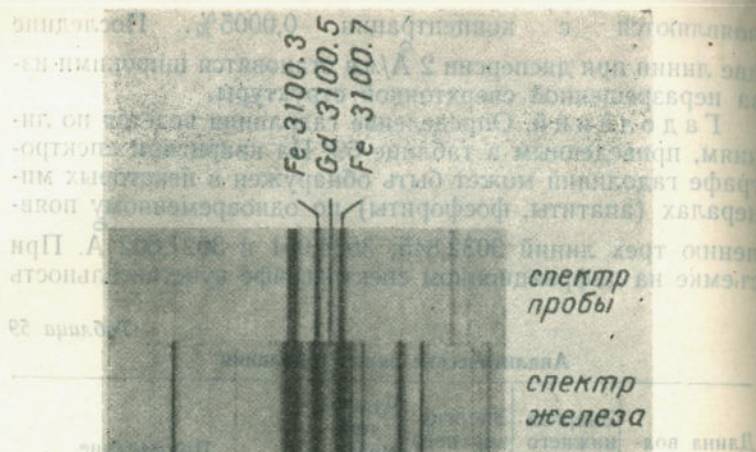


Рис. 94. Фотография участка спектра пробы, содержащей 0,003% Gd. (Спектрограф ДФС-13).

Тербий. Определение тербия ведется по линиям, приведенным в таблице 60.

Таблица 60

Аналитические линии тербия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                         |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * 4326,47 I   | —                          | —                           | >0,03                               | Мешающие линии:<br>Ti 4326,359 (>1%);<br>Ti 4278,231 (>0,3%).                                      |
| * 4278,52 II  | —                          | —                           | 0,03—0,1                            |                                                                                                    |
| * 3899,20 II  | —                          | —                           | 0,03—0,1                            |                                                                                                    |
| * 3848,76 II  | —                          | —                           | ~0,1                                | Мешающие линии:<br>La 3849,02 (~0,1%);<br>Ce 3848,60 (>3%);<br>Fe 3324,54I;<br>Ce 3218,94 (>0,3%). |
| 3324,40 II    | —                          | —                           | 0,03                                |                                                                                                    |
| 3218,93 II    | —                          | —                           | 0,03                                |                                                                                                    |

При работе на спектрографе ДФС-13 линии 3324,40 и 4326,47 Å появляются с 0,003%.

Диспрозий. Линии диспрозия, с помощью которых можно вести его определение, приведены в таблице 61. На кварцевом спектрографе ИСП-28 определение этого эле-

Таблица 61

Аналитические линии диспрозия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                                            |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * 3944,70 II  | 0,00                       | 3,13                        | 0,03                                | Мешающие линии:<br>Ce 3944,82 (~10%);<br>Al 3944,009 (~10%);<br>Ti 3898,487 (>1%);<br>Ce 3898,60 (>10%);<br>Zr 3898,56 (>10%);<br>La 3898,60 (>0,3%). |
| * 3898,54 II  | 0,59                       | 3,75                        | 0,03—0,1                            |                                                                                                                                                       |
| * 3872,13 II  | 0,00                       | 3,19                        | 0,03—0,1                            | Мешающие линии:<br>Zr 3872,17 (~10%);<br>Ce 3872,14 (>10%);<br>Gd 3156,53 (~0,3%);<br>Ce 3393,57 (>1%);<br>Y 3319,77 (~1%).                           |
| 3156,51       | —                          | —                           | ~0,03                               |                                                                                                                                                       |
| 3393,59 II    | 0,10                       | 3,74                        | >0,03                               |                                                                                                                                                       |
| 3319,88       | —                          | —                           | ~0,1                                |                                                                                                                                                       |
| 2913,96       | —                          | —                           | 0,1—0,3                             |                                                                                                                                                       |

мента затрудняется из-за многочисленных наложений и удается лишь в отдельных случаях. На дифракционном спектрографе анализ можно вести начиная с концентрации 0,0005% по линиям 3944,70 и 4211,75 Å. Для устранения молекулярных полос циана, перекрывающих эти линии, необходимо применять атмосферу углекислого газа. В ультрафиолетовой области для анализа пригодны линии 3407,79; 3319,88 и 3393,59 Å (>0,001%), а также линия 3280,08 Å (~0,003%).

Гольмий. Определение гольмия можно вести по линиям, приведенным в таблице 62. При съемке спектров на приборах большой дисперсии многие линии гольмия расщепляются на ряд компонент (от 2 до 8) сверхтонкой структуры, что в некоторых случаях помогает их отличить от линий мешающих элементов. Регистрограмма одной из линий гольмия, полученная на спектрографе ДФС-13, приведена на рисунке 95. Чувствительность определения гольмия на этом приборе по линиям 3456,00; 3398,98; 4163,03 и 4103,84 Å составляет 0,001%.

Эрбий. Определение эрбия ведется по линиям, при-

Таблица 62

## Аналитические линии гольмия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                        |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * 4163,03 I   | —                          | —                           | 0,01—0,03                           | Мешающие линии:<br>La 4163,31 (>10%);<br>Gd 4163,092 (~0,3%);<br>Ce 3890,99 (~3%).                |
| * 3891,02 II  | —                          | —                           | ~0,03                               |                                                                                                   |
| * 3888,96 II  | —                          | —                           | 0,1                                 |                                                                                                   |
| 3456,00 II    | —                          | —                           | ~0,01                               | Мешающие линии:<br>Y 3456,10 (~1%);<br>Er 3456,003 (>1%);<br>Dy 3456,01 } (0,1%);<br>Dy 3456,57 } |
| 2500,61 I     | —                          | —                           | >0,3                                |                                                                                                   |

веденным в таблице 63. Обнаружить малые количества эрбия на кварцевом спектрографе во многих случаях не удается из-за наложений со стороны линий других элементов. На дифракционном спектрографе линия 2910,36 Å позволяет вести анализ начиная с содержания эрбия ~0,001%, а линия 2904,47 Å — приблизительно с содержания 0,003%. В видимой области анализ можно проводить по линиям 3906,34 и 4151,10 Å, которые появляются при содержании эрбия 0,001%.

Тулий. Определение малых количеств тулия на спектрографе средней дисперсии связано с большими затруднениями, так как наиболее чувствительная линия 3131,257 Å перекрывается интенсивными линиями титана, бериллия, ниобия, ванадия, циркония, а также линиями редкоземельных элементов. На дифракционном спектрографе при дисперсии 2 Å/мм большинство мешающих линий отделяется от названной линии тулия, и она становится при-

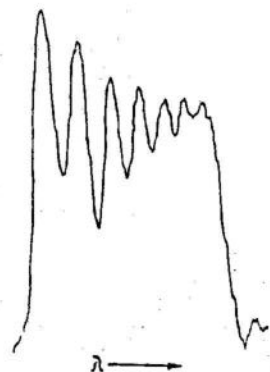


Рис. 95. Регистрограмма линии гольмия 3383,48 Å. (Дисперсия 1 Å/мм).

Таблица 63

## Аналитические линии эрбия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                              |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| * 4007,97 I   | —                          | —                           | 0,01—0,03                           | Мешающие линии:<br>Ti 4008,046 (>3%);<br>Fe 3906,482;                                   |
| * 3906,34 II  | —                          | —                           | 0,03                                | Nd 3896,14 (>1%);                                                                       |
| * 3896,25 II  | 0,05                       | 3,22                        | 0,1—0,03                            | Ti 3862,823 (~1%);                                                                      |
| * 3862,82 I   | —                          | —                           | ~0,1                                | Zr 2910,25 (~0,1%);                                                                     |
| 2910,36       | —                          | —                           | <0,03                               | Gd 2910,53 (>0,3%);<br>Ce 2910,21 (>10%);<br>Sm 2910,27 (>0,3%);<br>Zr 2904,27 (~0,3%). |
| 2904,47       | —                          | —                           | <0,1                                | Характерная группа линий; мешающая линия Zr 2586,86 (~1%).                              |
| 2838,72       | —                          | —                           | >0,1                                |                                                                                         |
| 2586,73       | —                          | —                           | 0,1—0,3                             |                                                                                         |
| 2587,03       | —                          | —                           | ~0,3                                |                                                                                         |
| 2587,34       | —                          | —                           | ≥1                                  |                                                                                         |

годной для его определения в породах и минералах (граниты, апатиты, фосфориты, флюориты, кальциты и др.). Указанная линия появляется в спектре при концентрации тулия ~0,00003%. Расположение линии тулия и интенсивных линий мешающих элементов приведено на рисунке 96. В минералах, содержащих повышенные количества редких земель, использованию этой линии мешает большое число расположенных вблизи нее слабых линий других редкоземельных элементов. В этом случае анализ можно производить по следующим линиям: 3151,036 (~0,0003%); 2869,23 (<0,001%); 2926,75 (<0,003%); 2624,34 Å (0,003%). Линия 2869,23 Å пригодна для работы только в отсутствие повышенных количеств железа, а линия 2624,34 Å — в отсутствие больших содержаний ниобия.

Иттербий. Иттербий спектрографически определяется с большой чувствительностью. Анализ проводится по линиям, приведенным в таблице 64.

На дифракционном спектрографе чувствительность определения иттербия по линии 3289,36 Å составляет



Таблица 64

## Аналитические линии иттербия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                              |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 3289,36 II    | 0,00                       | 3,75                        | 0,0003                              |                                                                         |
| * 3987,98 I   | 0,00                       | 3,09                        | 0,003                               |                                                                         |
| 2891,39 II    | 0,00                       | 4,27                        | 0,003—0,01                          |                                                                         |
| 2653,74 II    | 2,64                       | 7,29                        | 0,03—0,1                            | Мешающие линии:<br>Er 2653,73 (~1%);<br>Fe 2750,140; Zr 2748,61 (>10%). |
| 2750,48 II    | 2,64                       | 7,13                        | 0,03—0,1                            |                                                                         |
| 2748,67 II    | —                          | —                           | <1                                  |                                                                         |

~0,00003%. Линия 2891,39 Å появляется в спектре при содержании иттербия 0,0005%. Благодаря высокой чувствительности определения, иттербий, наряду с иттрием, может служить поисковым элементом для иттриевой группы редких земель.

Лютеций. Определение лютеция рекомендуется вести по линиям, приведенным в таблице 65.

Таблица 65

## Аналитические линии лютеция

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                                                             |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2615,42 II    | 0,00                       | 4,72                        | 0,001                               | Мешающие линии:<br>Fe 2615,422 (~1%);<br>W 2615,445 (~1%);<br>Mo 2615,39 (~1%);<br>Co 2615,335 (~3%);<br>Yb 2911,52 (>0,3%);<br>Dy 2911,39 (>1%);<br>Th 2911,32 (>1%). |
| 2911,39 II    | 1,75                       | 5,59                        | >0,003                              |                                                                                                                                                                        |
| 2900,30 II    | —                          | —                           | >0,01                               |                                                                                                                                                                        |
| 2765,76 I     | —                          | —                           | ~0,1                                |                                                                                                                                                                        |
| 2392,18 II    | —                          | —                           | ~0,1                                | Мешающая линия<br>Dy 2392,15 (>1%).                                                                                                                                    |

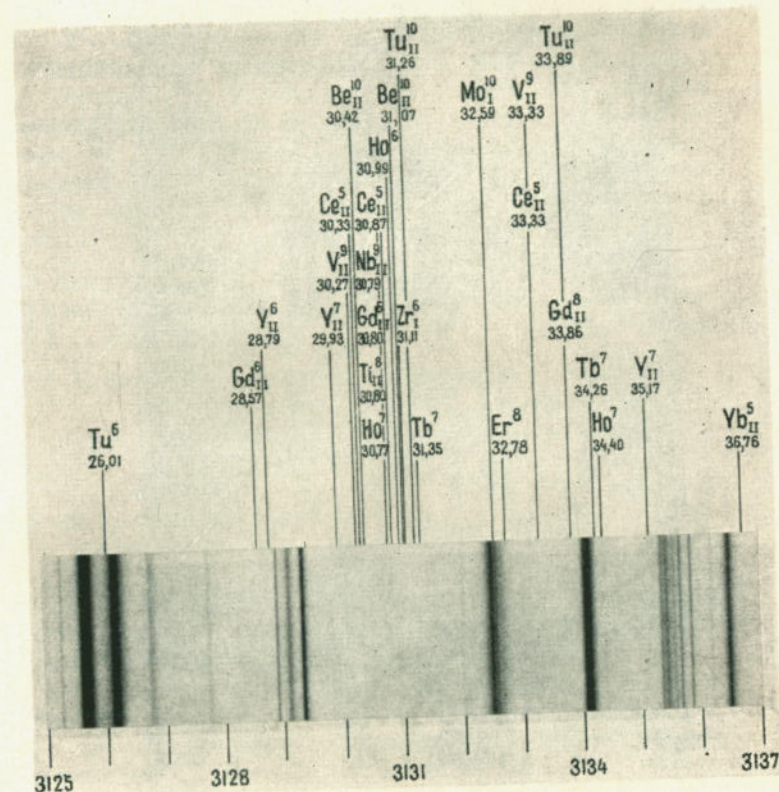


Рис. 96. Расположение чувствительных линий тулия и линий мешающих элементов. (Спектрограф ДФС-13, дисперсия 2 Å/мм).



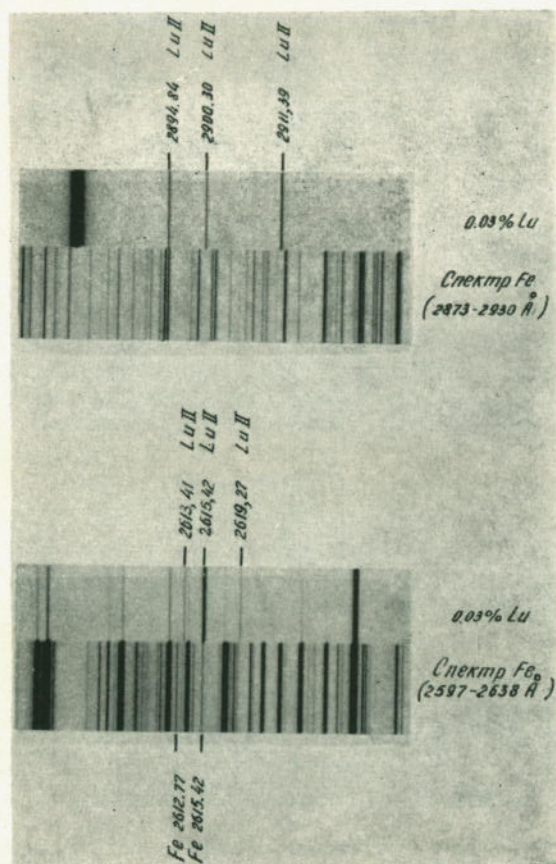


Рис. 97. Участки спектра пробы, содержащей лютеций.

Контроль за присутствием в спектре линии железа Fe 2615,422 Å, налагающейся на самую чувствительную линию лютеция, ведется по линии Fe 2612,771 Å, близкой к ней по интенсивности. В пробах, обогащенных кварцем, на указанную линию лютеция накладывается также компонента молекулярной полосы SiO. Ее можно отличить по внешнему виду от линии лютеция, так как она менее четка. Однако при малых концентрациях лютеция эта компонента мешает проведению анализа, и необходимо добиться ее ослабления путем фракционного испарения. На рисунке 97 приведены фотографии участков спектра пробы, на которых показаны аналитические линии этого элемента.

На дифракционном спектрографе линия 2615,42 Å обнаруживается в спектре, начиная с содержания лютеция 0,0001%. Для контроля можно использовать линию 2943,32 Å, появляющуюся при концентрации ~ 0,001%.

Рений

Рений в рудах и минералах отмечается редко, что связано с малой его распространенностью. При анализе проб с относительно невысоким содержанием молибдена определение рения можно производить на кварцевом спектрографе средней дисперсии по линиям, приведенным в таблице 66. Определение облегчается тем, что во многих природных образцах рений присутствует в виде летучих соединений и испаряется в начале горения дуги вместе с такими элементами, как мышьяк и кадмий, в то время как мешающие элементы — марганец, стронций, железо — испаряются значительно медленнее (рис. 98). Используя различие в летучести мешающих элементов и рения и учитывая соотношение интенсивности линий в спектрах проб, удается проводить анализ начиная с концентрации менее 0,001%.

Самая чувствительная линия рения 3460,465 Å из-за наложения линий марганца, молибдена и железа пригодна для определения малых содержаний рения лишь в отсутствие повышенных количеств указанных элементов. Ввиду меньшей летучести марганца по сравнению с рени-



Таблица 66

## Аналитические линии рения

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                 |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3460,465      | 0,00                       | 3,57                        | <0,001                              | Мешающие линии:<br>Mn 3460,328 (>0,05%);<br>Mo 3460,784 (>0,05%);<br>Mo 3460,226 (>0,05%); |
| 3464,726      | 0,00                       | 3,56                        | <0,003                              | Sr 3464,457 (~0,03%);                                                                      |
| 3451,880      | 0,00                       | 3,58                        | 0,003                               | Fe 3451,915;                                                                               |
| 4889,14       | 0,00                       | 2,52                        | 0,03                                | Fe 4890,762.                                                                               |

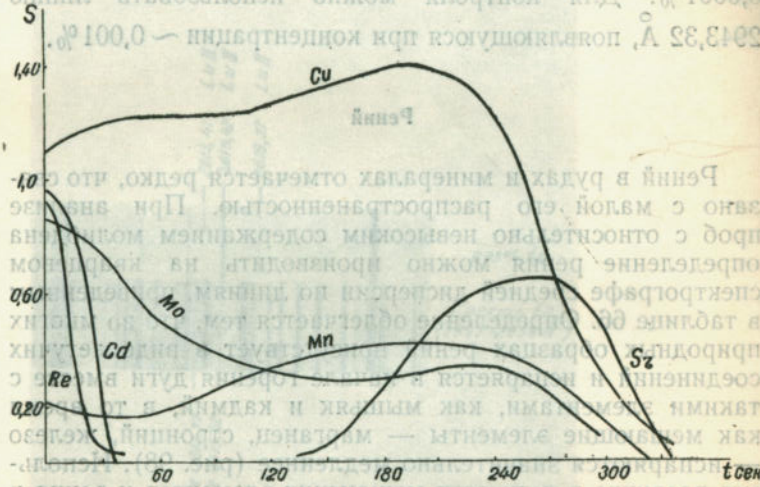


Рис. 98. Кривые испарения некоторых элементов из медной руды.

ем обычно происходит разделение их спектров. Контроль за отсутствием в спектре мешающей линии марганца можно вести по интенсивной линии этого элемента Mn 2933,051 Å. Небольшие количества молибдена анализу не мешают.

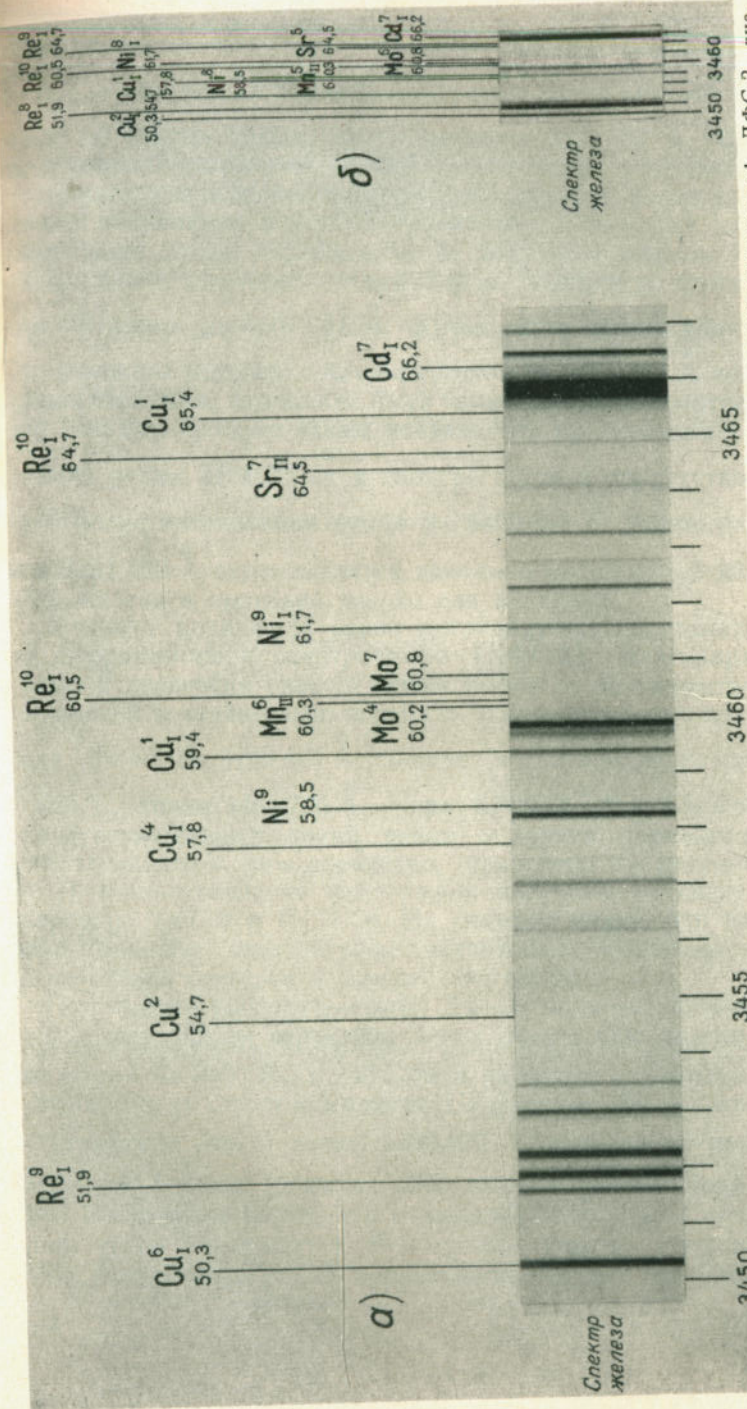


Рис. 99. Расположение чувствительных линий рения и линий других элементов. а — дифракционный спектрограф ДФС-3, дисперсия 2 Å/мм; б — кварцевый спектрограф ИСП-28, дисперсия 22 Å/мм.

Более удобна для обнаружения рения линия  $3464,726 \text{ \AA}$ , которой мешает только линия стронция  $3464,457 \text{ \AA}$ . При пользовании указанной линией необходимо учитывать, что благодаря высокой летучести соединений рения его линии появляются в первой экспозиции, в то время как мешающая линия стронция — во второй. Контроль за содержанием стронция должен осуществляться по интенсивной линии  $\text{Sr } 4607,331 \text{ \AA}$ . Кроме того, линия рения расположена несколько ближе к линии  $\text{Fe } 3465,863 \text{ \AA}$ , чем линия стронция, что может быть замечено при рассмотрении спектра. Следует также указать, что одновременно с линией рения  $3464,726 \text{ \AA}$  в спектре должна присутствовать более интенсивная линия  $\text{Re } 3460,465 \text{ \AA}$ . Линия рения  $3451,880 \text{ \AA}$  перекрывается довольно интенсивной линией железа и пригодна только для контроля.

Меньшие количества рения рекомендуется определять на дифракционном спектрографе (ДФС-3). Благодаря большой дисперсии удастся освободиться от большинства наложений и значительно повысить чувствительность анализа. Линия  $\text{Re } 3460,465 \text{ \AA}$  появляется при концентрации  $0,0001\%$ , линия  $3464,726 \text{ \AA}$  — при  $0,0003\%$ . Расположение чувствительных линий рения и других элементов, встречающихся с ним совместно, приведено на рисунке 99. Для сопоставления фотографии получены на спектрографах ДФС-3 и ИСП-28. Из снимков видно, что на дифракционном спектрографе значительно облегчается расшифровка спектров и определение рения.

При съемке на спектрографе ДФС-3 начинает проявляться сверхтонкая структура линий рения. Обе названные линии  $\text{Re } 3460,465$  и  $3464,726 \text{ \AA}$  являются сложными, состоящими из шести компонент. На рисунке 100 показана структура линий рения  $3460,465 \text{ \AA}$ , полученная при дисперсии  $1 \text{ \AA/мм}$  (решетка  $1200 \text{ штр/мм}$ , второй порядок). Из рисунка видно, что отдельные компоненты этой линии четко разделяются. Фотография участка спектра пробы, содержащей рений, приведена на рисунке 101. Бла-





Рис. 100. Сверхтонкая структура линии Re 3460,465 Å. (Дисперсия 1 Å/мм).

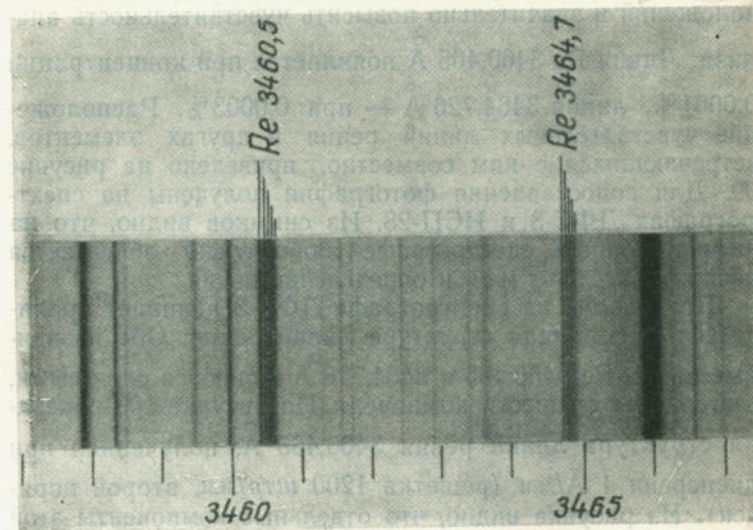


Рис. 101. Фотография спектра пробы, содержащей 0,003% рения. (Спектрограф ДФС-3, дисперсия 2 Å/мм).

годаря расщеплению аналитические линии рения приобретают характерный вид, что увеличивает надежность определений. Линии мешающих элементов, в отличие от линий рения, не расщепляются и отделяются от них или накладываются только на отдельные компоненты, что видно из рисунка 102. Это позволяет отличить линию рения и избежать ошибок при его определении.

Особые трудности представляет определение рения в присутствии больших количеств молибдена (молибдитах, молибденовом концентрате и др.), с которым этот элемент в природе обычно ассоциируется. При съемке спектров на дифракционном спектрографе (дисперсия 1—2 Å/мм) линии молибдена перекрывают только отдельные компоненты аналитиче-

ских линий рения. На рисунке 103 приведена регистраграмма линии рения 3460,465 Å в спектре молибденового концентрата, содержащего более 30% молибдена. На

|             |                      |
|-------------|----------------------|
|             | Mo 3460,226 (~0,3%)  |
| Re 3460,360 | Mn 3460,328 (~0,03%) |
| 3460,430    | Cr 3460,430 (~0,01%) |
| 3460,488    |                      |
| 3460,532    |                      |
| 3460,552    |                      |
| 3460,583    | Mo 3460,62 (~1%)     |
|             | Mo 3460,784 (~0,01%) |

Рис. 102. Взаимное расположение компонент аналитической линии рения и линий мешающих элементов.

рисунке видно, что компоненты 3460,360; 3460,430; 3460,488 Å свободны от наложений линий молибдена и могут быть использованы для анализа. Однако, ввиду наличия в этом участке спектра молибдена довольно интенсивного непрерывного фона, чувствительность определения снижается и составляет 0,001—0,002%.

Испарение рения и его поступление в разряд улучшается при разбавлении проб окисью свинца (1 часть пробы + 4 части PbO) или другими веществами, легко отдающими кислород. Окись свинца при нагревании в кратере угольного электрода разлагается с выделением кислорода, что препятствует восстановлению рения. Кроме того, окись свинца стабилизирует условия возбуждения спектра и задерживает поступление в разряд мешающих элементов — марганца, железа и др.

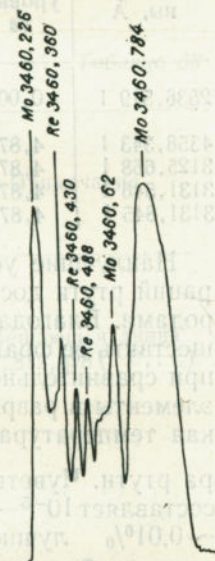


Рис. 103. Регистраграмма аналитической линии рения 3460,465 Å в спектре молибденового концентрата.

## Ртуть

Определение ртути ведется по линиям, представленным в таблице 67. Обычно используется только одна линия 2536,519 Å, с помощью которой удается обнаруживать ртуть в отдельных минералах, обогащенных этим элементом (сфалериты, блеклые руды и др.). При анализе сфалеритов чувствительность повышается до 0,0003%, так как ртуть изоморфно входит в кристаллическую решетку этого минерала и испаряется постепенно, по мере его сублимации.

Таблица 67

Аналитические линии ртути

| Длина вол-<br>ны, Å | Энергия<br>нижнего<br>уровня,<br>эв | Энергия<br>верхнего<br>уровня,<br>эв | Чувстви-<br>тельность<br>в угольной<br>дуге, % | Примечание                             |
|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 2536,519 I          | 0,00                                | 4,88                                 | 0,003—0,01                                     | Мешающая линия<br>Co 2535,961 (>0,1%). |
| 4358,343 I          | 4,87                                | 7,70                                 | ≤0,3                                           |                                        |
| 3125,668 I          | 4,87                                | 8,81                                 | ≤0,3                                           |                                        |
| 3131,546 I          | 4,87                                | 8,81                                 |                                                |                                        |
| 3131,845 I          | 4,87                                | 8,81                                 |                                                |                                        |

Наилучшие условия для определения малых концентраций ртути достигаются при работе с камерными электродами. Благодаря большой летучести ртути удается осуществить ее фракционное испарение из навески до 1—10 г при сравнительно низкой температуре электродов. Другие элементы в разряд не поступают и в дуге создается высокая температура, благоприятная для возбуждения спектра ртути. Чувствительность анализа по линии 2536,519 Å составляет  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  % [138,149]. Начиная с концентрации ~0,01% лучше пользоваться линиями 3125,663 и 3131,546 Å. Для определения ртути следует использовать камерные электроды, изготовленные из стали, так как при работе с угольными электродами могут быть значительные потери ртути через стенки камеры. Электроды перед проведением анализа необходимо прокалывать для очистки от возможных загрязнений ртутью.

## Свинец

Определение свинца ведется по линиям, приведенным в таблице 68. Наиболее интенсивная линия Pb 4057,812 Å редко используется для анализа из-за наложения на нее полосы циана. Устранение молекулярного спектра циана позволяет вести определение свинца по этой линии начиная с концентрации 0,0003%. Анализ может мешать линия Mn 4057,950 Å, длина волны которой только на 0,13 Å больше, чем для линии Pb 4057,812 Å. При работе на спектрографе большой дисперсии (ДФС-13) указанные линии разделяются. При повышенных концентрациях свинца оценку удобно производить по широкой диффузной линии 2650,4 Å, появляющейся в спектре при содержании этого элемента 2—3%.

Таблица 68

Аналитические линии свинца

| Длина волны, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                          |
|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 2833,069 I     | 0,00                       | 4,36                        | 0,001                               | Мешающая линия Mg 2802,698 (>0,1%). |
| 2802,003 I     | 1,31                       | 5,72                        | <0,003                              |                                     |
| 2663,166 I     | —                          | —                           | ≥0,01                               |                                     |
| 2476,379 I     | —                          | —                           | ≥0,03                               |                                     |
| 2393,794 I     | —                          | —                           | ≥0,1                                |                                     |
| 2332,426       | —                          | —                           | ~1                                  |                                     |

## Серебро

Характерным для спектра серебра является концентрация значительной части энергии излучения в двух резонансных линиях 3280,682 и 3382,890 Å, благодаря чему они появляются в спектре проб при весьма малых концентрациях и позволяют определять его с большой чувствитель-



ностью. Остальные линии серебра значительно слабее и используются реже. Линии, рекомендуемые для определения серебра, приведены в таблице 69.

Таблица 69

| Аналитические линии серебра |                            |                             |                                     |                                                                                                      |
|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Длина волн, Å               | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                           |
| 3280,682 I                  | 0,00                       | 3,76                        | 0,0001                              | Мешающие линии:<br>Mn 3280,756 (>3%);<br>Fe 3280,261;<br>Sb 3383,137 (>1%);<br>Cr 5208,436 (>0,03%). |
| 3382,890 I                  | 0,00                       | 3,65                        | 0,0001                              |                                                                                                      |
| 5209,067 I                  | 3,65                       | 6,02                        | 0,1—0,03                            |                                                                                                      |
| 5465,487 I                  | 3,76                       | 6,02                        | 0,1—0,03                            |                                                                                                      |
| 2437,791 II                 | —                          | 9,93                        | ~1                                  |                                                                                                      |
| 2721,77 I                   | —                          | 6,05                        | >1                                  |                                                                                                      |

При наличии в пробах больших количеств меди и цинка на линию Ag 3280,682 Å налагается интенсивный фон от близко расположенных линий Cu 3274,967 и Zn 3282,333 Å. В этих случаях определение серебра может вестись только по линии Ag 3382,890 Å. Однако и эта линия непригодна для анализа проб, обогащенных сурьмой. Поэтому определение серебра в минералах, содержащих одновременно сурьму и медь или цинк (например, блеклые руды), на спектрографе средней дисперсии представляет особые затруднения. Задача значительно упрощается при использовании дифракционного спектрографа ДФС-13, где удается освободиться от наиболее существенных наложений. Чувствительность анализа на этом приборе составляет 0,00001%. Кроме того, линии, расположенные в видимой области, 5209,067 и 5465,487 Å здесь появляются начиная с концентрации 0,005—0,01% и весьма удобны для определения повышенных содержаний серебра (0,01—1%).

Определение скандия ведется по линиям, приведенным в таблице 70. При работе в атмосфере углекислого газа определение скандия в силикатных минералах (мусковиты, биотиты, бериллы и др.) можно проводить также по линии Sc 3613,836 Å, появляющейся с концентрации 0,0003% (спектрограф ИСП-28).

Таблица 70

| Аналитические линии скандия |                            |                             |                                     |                                                                                                                           |
|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Длина волн, Å               | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                |
| * 4246,829 II               | 0,31                       | 3,22                        | 0,0003                              | Мешающая линия<br>Ce 4246,711 (1%).                                                                                       |
| * 4314,084 II               | 0,62                       | 3,48                        | ~0,003                              |                                                                                                                           |
| 3353,734 II                 | 0,31                       | 3,19                        | <0,001                              | Мешающие линии:<br>W 3353,741 (1%);<br>Ti 3354,634 (>0,1%);<br>Cu 3354,474 (>10%);<br>Zr 3353,65 (~0,3%);<br>Fe 3354,068. |
| 3368,946 II                 | 0,01                       | 3,67                        | <0,003                              |                                                                                                                           |
| 3269,904 I                  | 0,00                       | 3,77                        | 0,003                               | Мешающие линии:<br>W 3269,628 } (>1%);<br>W 3270,263 }<br>W 2552,481 (>5%);<br>W 2552,356 (>10%).                         |
| 2552,38 II                  | 0,02                       | 4,86                        | 0,003                               |                                                                                                                           |
| 2822,17 II                  | 3,46                       | 7,83                        | >0,3                                |                                                                                                                           |

Наиболее чувствительная линия скандия 4246,829 Å может быть использована только при съемке спектров на стеклянном или дифракционном спектрографах, имеющих в этой области большую дисперсию. На дифракционном спектрографе ДФС-13 линия 4246,829 Å появляется начиная с концентрации ~0,00005%.

Большие трудности вызывает определение скандия в вольфрамитовых, в которых этот элемент часто встречается в повышенных концентрациях. Большинство чувствительных линий скандия перекрывается линиями вольфрама.

В этом случае анализ рекомендуется производить по линии 4246,829 Å в видимой области и по линиям 3368,946 и 2555,84 Å в ультрафиолетовой области спектра. Последняя линия при работе на спектрографе ИСП-28 пригодна только для определения повышенных концентраций скандия — больше 0,03%. При анализе этих минералов целесообразно пробы разбавлять угольным порошком в соотношении 1:1 или 1:2, что способствует восстановлению вольфрама и скандия. Благодаря этому скандий, имеющий сравнительно низкую температуру кипения (2427°C), легко испаряется, в то время как вольфрам в значительной мере задерживается в остатке (рис. 104). В результате этого определение скандия облегчается. Разбавление проб угольным порошком улучшает условия определения скандия также при анализе других минералов.

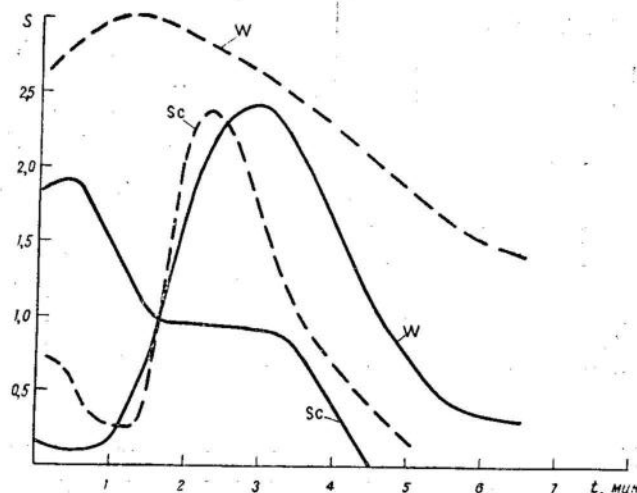


Рис. 104. Кривые испарения скандия и вольфрама (сила тока 6а). — — — из вольфрамитов, — — — из смеси вольфрамитов с угольным порошком.

#### Сурьма

Определение сурьмы проводится по линиям, приведенным в таблице 71. Самая чувствительная линия сурьмы

2068,38 Å, появляющаяся при концентрации 0,001 — 0,003%, находится в коротковолновой ультрафиолетовой области и применяется редко.

Таблица 71

#### Аналитические линии сурьмы

| Длина волны, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                              |
|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 2598,062 I     | 1,05                       | 5,80                        | <0,01                               | Мешающие линии:<br>Fe 2598,369;<br>Mn 2598,17 (1%).     |
| 2311,469 I     | 0,00                       | 5,34                        | <0,01                               |                                                         |
| 2877,915 I     | 1,05                       | 5,34                        | 0,01                                |                                                         |
| 3267,51 I      | 2,02                       | 5,80                        | 0,03                                | Мешающая линия<br>W 3267,702 (>0,03%).                  |
| 2682,762 I     | —                          | 6,90                        | 0,3                                 |                                                         |
| 2692,253 I     | —                          | 6,63                        | >1                                  | Мешающие линии:<br>Fe 2692,247;<br>Co 2383,479 (>0,3%). |
| 2383,63 I      | —                          | 7,48                        | 1-3                                 |                                                         |

Обычно малые содержания сурьмы определяются по линиям 2598,062 и 2877,915 Å, из которых первая более чувствительна. Однако присутствие больших количеств железа и марганца затрудняет ее использование. В этом случае анализ рекомендуется проводить по линии 2311,469 Å. Другая чувствительная линия Sb 2528,53 Å совпадает с интенсивной линией кремния 2528,510 Å и для работы непригодна. На дифракционном спектрографе (ДФС-13) чувствительность анализа по линии 2598,062 Å составляет  $\geq 0,0003\%$ .

#### Таллий

Таллий имеет низкий потенциал ионизации и с высокой чувствительностью определяется в пламени газовой горелки. В дуге наилучшие условия для возбуждения его ли-



ний осуществляются при наличии в пробах больших количеств щелочных металлов, снижающих температуру разряда. Кроме того, присутствие щелочных металлов в пробе усиливает фракционирование и ослабляет молекулярные полосы циана, мешающие проведению анализа. Определение таллия ведется по линиям, приведенным в таблице 72.

Таблица 72

Аналитические линии таллия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                 |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 3775,724 I    | 0,00                       | 3,27                        | <0,001                              | Перекрывается полосой CN;                                  |
| 3519,24 I     | 0,96                       | 4,47                        | 0,003                               | Ni 3775,572 (>0,3%). Перекрывается полосой CN.             |
| 2767,87 I     | 0,00                       | 4,44                        | <0,01                               | Мешающая линия Fe 2767,523; чувствительность в KCl 0,003%. |
| 2918,32 I     | 0,96                       | 5,18                        | 0,1                                 | Мешающая линия Fe 2918,354.                                |
| 2921,52 I     | 0,96                       | 5,17                        | 0,3                                 |                                                            |
| 2826,16 I     | 0,96                       | 5,31                        | 1                                   |                                                            |

Самая интенсивная линия таллия 5350,527 Å на кварцевом спектрографе в обычных условиях не может быть использована из-за наложения линии Ca 5349,472 Å. Поэтому при массовом анализе таллий определяется по линии 2767,87 Å, появляющейся в спектре начиная с концентрации 0,003%. Для обнаружения меньших содержаний проводятся отдельные съемки спектра с применением медных электродов или на спектрографе большой дисперсии.

При испарении пробы из медных электродов анализ можно проводить по линии 3775,724 Å начиная с концентрации 0,0003—0,001%. Значительное увеличение чувствительности определения таллия достигается при использовании камерных электродов, вмещающих большую навеску

[10, 164]. На дифракционном спектрографе для определения этого элемента пригодна линия 5350,527 Å, которая здесь отделяется от мешающей линии кальция. Нужно иметь в виду, что на указанную линию накладывается молекулярная полоса C<sub>2</sub>. Хотя эта полоса не очень интенсивна, она затрудняет определение малых концентраций таллия. Ослабление молекулярного спектра достигается испарением пробы из электродов, предварительно пропитанных солями лития (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiCl). Калий для этой цели непригоден, так как он имеет здесь интенсивные линии, крылья которых маскируют линию таллия. Линия Ti 5350,527 Å появляется в спектре начиная с концентрации 0,0001%.

Тантал

При спектрографическом анализе пород, руд и минералов тантал обнаруживается относительно редко ввиду низкой чувствительности его определения и малой распространенности. Анализ проводится по линиям, приведенным в таблице 73. Самая удобная и чувствительная

линия тантала 2685,11 Å не может быть использована в присутствии больших количеств титана. Контроль за содержанием этого элемента производится по линии Ti 2684,812 Å.

Таблица 73

Аналитические линии тантала

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                       |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 2685,11 II    | 0,51                       | 5,10                        | <0,03                               | Мешающая линия Ti 2685,14 (>1%). |
| 2714,674 I    | 0,00                       | 4,55                        | <0,03                               |                                  |
| 2635,583 II   | 0,13                       | 4,81                        | ≥0,03                               | Мешающая линия Fe 2635,808.      |
| 2653,274 I    | 0,25                       | 4,90                        | ≥0,03                               |                                  |
| 3311,162 I    | 0,69                       | 4,42                        | 0,1                                 |                                  |
| 2400,63 II    | 0,76                       | 5,90                        | 0,1                                 |                                  |

На дифракционном спектрографе тантал определяется с концентрации 0,003—0,01% по линиям 2635,583; 2714,674; 2963,322 и 2653,274 Å. В пробах, обогащенных кремнием, анализу мешают молекулярные полосы SiO. Поэтому съемку спектров следует производить в две или три выдержки с тем, чтобы в последнем спектре, в котором появляются линии тантала, полосы SiO были максимально ослаблены.

Удаления кремния и других элементов средней летучести можно достигнуть путем предварительного испарения пробы в дуге, горящей в атмосфере аргона. При силе тока 20—25 а (постоянный ток, электрод с шейкой) кремний почти полностью испаряется за 5—6 мин, в то время как тантал остается на дне кратера угольного электрода. Последний затем сжигается в дуге на воздухе, и по полученной спектрограмме производится определение тантала. В этих условиях чувствительность анализа может быть доведена до 0,0005—0,001%.

#### Теллур, селен и сера

Эти элементы имеют сравнительно высокие потенциалы возбуждения спектральных линий. Самые интенсивные линии селена и серы расположены в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра и не всегда доступны. Определение малых количеств этих элементов связано со значительными трудностями. Теллур может определяться при обычных условиях съемки (испарение из кратера угольного электрода, спектрограф ИСП-28) начиная с концентрации 0,003—0,01%. Однако во многих случаях эта чувствительность также оказывается недостаточной и для ее повышения приходится использовать более сложные приемы анализа.

Теллур. Определение теллура ведется по линиям, приведенным в таблице 74. Кроме того, для анализа могут быть использованы линии 2142,75 (0,003) и 2259,04 Å (<0,03) при съемке спектров на фотопластинках — спектральные тип III. Применение камерных электродов позволяет повысить чувствительность определения до 10<sup>-4</sup>% [137]. Для обеспечения фракционного испарения теллура из такой пробы рекомендуется анализируемое вещество

Таблица 74

Аналитические линии теллура

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                      |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 2385,76 I     | 0,59                       | 5,76                        | 0,003—0,01                          | Мешающие линии:<br>Fe 2383,242;<br>Fe 2530,694. |
| 2383,25 I     | 0,58                       | 5,76                        | 0,01—0,03                           |                                                 |
| 2530,70 I     | 0,58                       | 5,46                        | 0,3—1                               |                                                 |

разбавлять равным количеством мода [144]. При этом образуется нодистый теллур, являющийся одним из наиболее летучих соединений этого элемента.

Селен. При съемке спектра в обычных условиях (спектрограф ИСП-28, пластинки спектральные тип II, изорто, электрическая дуга) определение селена можно проводить только по линии 2413,552 Å начиная с концентрации 0,3—1%. Поэтому при спектральном анализе руд и минералов он отмечается очень редко.

Малые количества селена определяются по линиям, расположенным в крайней ультрафиолетовой области, с использованием сенсibilизированных фотопластинок (табл. 75).

Таблица 75

Аналитические линии селена

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                      |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1960,26 I     | 0,00                       | 6,30                        | 0,003—0,01                          | Сильно самообращается, пригодна только для анализа малых концентраций.<br>Мешающая линия<br>Sb 2039,78 (>0,3%). |
| 2039,85 I     | 0,25                       | 6,30                        | 0,003—0,01                          |                                                                                                                 |
| 2062,788 I    | 0,31                       | 6,30                        | 0,01—0,03                           |                                                                                                                 |



Расположение аналитических линий селена в спектре приведено в атласе [23]. Указанные линии применялись рядом исследователей для определения селена в пирите, марказите и других минералах [162], а также в сере [76] и теллуре [102]. Чувствительность определения селена можно повысить изменением режима дугового генератора ДГ-1 (или ДГ-2), а также использованием метода просыпки [147].

Сера. Самые чувствительные линии серы 1807,31, 1820,37 и 1826,25 Å позволяют вести ее определение начиная с концентрации 0,001—0,005%. Ввиду того, что в этой области излучение поглощается кислородом воздуха и кварцевой оптикой, анализ проводится с помощью дифракционных вакуумных спектрографов. Источником может служить дуга или низковольтная искра в атмосфере некоторых газов, не содержащих кислород (аргон, азот и др.).

#### Титан

Определение титана проводится по линиям, приведенным в таблице 76. Самая интенсивная линия титана — 3349,035 Å, но для анализа чаще используются удобно расположенные линии 3372,800 и 3088,027 Å.

Таблица 76

Аналитические линии титана

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                          |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 3349,035 II   | 0,60                       | 4,29                        | <0,001                              | Мешающая линия<br>Cu 3088,132 (>1%) |
| 3372,800 II   | 0,01                       | 3,67                        | 0,003 0,001                         |                                     |
| 3088,027 II   | 0,05                       | 4,05                        | 0,003                               |                                     |
| 3377,577 I    | 0,02                       | 3,67                        | ~0,01                               | Мешающая линия<br>Mn 2842,086 (>1%) |
| 2956,133 I    | 0,05                       | 4,22                        | <0,03                               |                                     |
| 4991,067 I    | 0,83                       | 3,31                        | 0,03                                |                                     |
| 2841,914 II   | 0,60                       | 4,95                        | <0,1                                |                                     |
| 2764,821 II   | 1,08                       | 5,54                        | >0,5                                |                                     |
| 2418,37 I     | 0,00                       | 5,10                        | >1                                  |                                     |

Спектр титана включает большое число как дуговых, так и искровых линий, соотношение интенсивностей которых сильно меняется при изменении состава проб. В таблице 77 дано отношение интенсивностей линии иона Ti II 3241,984 Å к линии нейтрального атома Ti I 3199,915 Å для различных основ.

Таблица 77

Относительная интенсивность линий титана

| Основа            | Потенциал ионизации катиона, эв | $\frac{I_{Ti II 3241,984}}{I_{Ti I 3199,915}}$ |                        |
|-------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|------------------------|
|                   |                                 | выдержка 1 мин                                 | полное испарение пробы |
| KCl               | 4,340                           | 0,17                                           | 0,87                   |
| CaSO <sub>4</sub> | 6,112                           | 0,64                                           | 1,06                   |
| MgO               | 7,645                           | 0,85                                           | 1,21                   |
| C                 | 11,265                          | 2,0                                            | 2,2                    |

Из данных таблицы видно, что с увеличением потенциала ионизации вещества основы отношение интенсивности искровой к дуговой линии титана значительно возрастает, при этом влияние состава пробы сказывается особенно сильно в начальный период горения дуги. В дальнейшем, по мере испарения основы, ее воздействие на интенсивность указанных линий уменьшается. Этим объясняется большое различие в соотношении интенсивности спектральных линий титана в спектрах первой и второй экспозиций.

Спектрографическое определение титана важно при изучении состава керамического и стекольного сырья (каолин, стекольные пески), а также при поисках титановых руд и геохимических исследованиях.

#### Торий и уран

Спектральный метод не всегда может быть использован для определения урана и тория ввиду его относительно малой чувствительности. Тем не менее, он позволяет надежно обнаруживать эти элементы с концентрацией 0,001—0,01%, что облегчает изучение многих ми-

нералов. Спектры урана и тория отличаются значительной сложностью и состоят из большого числа слабых линий. Оба элемента труднолетучи и поступают в разряд в конце экспозиции.

Определение тория проводится по линиям, приведенным в таблице 78. При съемке спектров на дифракционном спектрографе (ДФС-13) чувствительность определения по линиям 2837,299 и 2870,413 Å повышается до 0,001%.

Таблица 78

Аналитические линии тория

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                              |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 2837,299 II   | —                          | —                           | ≥0,01                               | Мешающие линии:<br>Zr 2837, 23 (>0,1%);<br>U 2837,187 } (>1%);<br>U 2837,328 }          |
| 2870,413 II   | 0,23                       | 4 53                        | ≥0,01                               | Мешающие линии:<br>Nb 2842,642 (>0,03%);<br>Ta 2842,815 (~1%);<br>Zr 2752, 21 (>0,01%). |
| 2842,815 II   | —                          | —                           | ~0,03                               |                                                                                         |
| 2752,172 II   | —                          | —                           | ~0,03                               |                                                                                         |
| 2597,050      | —                          | —                           | 0,1—0,3                             |                                                                                         |
| 2326,922      | —                          | —                           | ~1,0                                |                                                                                         |

Определение урана проводится по линиям, приведенным в таблице 79.

При работе на спектрографах большой дисперсии (ДФС-13 и др.) чувствительность определения по указанным линиям повышается до 0,03%. Кроме того, для анализа удастся использовать интенсивные линии, расположенные в видимой области спектра: 3932,026 (0,003%), 4090,135 (0,01%), 4241,669 (0,01%) и 4244,372 Å (>0,01%). При наличии в пробе более 0,1% титана на линию U 3932,026 Å налагается линия Ti 3932,007 Å. Линии урана 4241,669 Å может мешать слабая линия железа и линия циркония 4241,68 Å. Для использования линии 4090,135 Å испарение проб необходимо производить в атмосфере углекислого газа.

Таблица 79

Аналитические линии урана

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                       |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 2865,679      | —                          | —                           | ~0,1                                | Мешающие линии:<br>Zr 2865, 60 (>0,3%);<br>Nb 2865, 609 (>0,3%). |
| 2906,913      | —                          | —                           | 0,3                                 | Мешающие линии:<br>Ta 2635, 583 (>0,1);<br>Zr 2635, 42 (0,3%).   |
| 2908,275      | —                          | —                           |                                     |                                                                  |
| 3022,207      | —                          | —                           |                                     |                                                                  |
| 2635,528      | —                          | —                           | 0,3                                 |                                                                  |
| 2535,689      | —                          | —                           | <1                                  |                                                                  |

Углерод

Ввиду того, что спектральный анализ руд и минералов обычно проводится с использованием угольных электродов, определять углерод одновременно с другими элементами невозможно. Для его обнаружения требуется специальная съемка спектра с применением медных или других металлических электродов. Но и в этих условиях определению малых содержаний углерода (<0,1%) мешает присутствие в воздухе углекислого газа.

При работе на обычных фотоматериалах в спектре появляется только одна линия углерода 2478,556 Å, позволяющая определять этот элемент начиная с концентрации 0,3%. Повышенные количества железа в пробе затрудняют использование этой линии. Другая чувствительная линия углерода 1930,26 Å свободна от наложений линий железа, но расположена в далекой ультрафиолетовой области спектра и может быть зарегистрирована только на специальных фотопластинках. Кроме того, не все кварцевые спектрографы пригодны для работы в этой части спектра из-за поглощения света оптикой прибора. Самая чувствительная линия углерода 1656,998 Å дает возможность вести анализ начиная с концентрации его ≤0,01%, при использовании вакуумного спектрографа.



Определение углерода можно также производить с достаточно высокой чувствительностью по кантам молекулярных полос циана: 3590,5; 3883,35; 4215,97 Å и др. Из них полоса 3883,35 Å наиболее интенсивна и появляется в спектре при концентрации углерода <0,01%. Испарение проб производится в атмосфере азота с применением медных электродов.

### Фосфор

Спектрографический метод применяется для определения фосфора в железных рудах (где он является вредной примесью), при изучении осадочных и метаморфических пород, поисках месторождений фосфорного сырья. Обнаружение фосфора в минералах часто бывает также ценно для их диагностики.

Определение фосфора проводится по линиям, приведенным в таблице 80.

Таблица 80

Аналитические линии фосфора

| Длина волны, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                         |
|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2535, 65 I     | 2,31                       | 7,18                        | <0,1                                | Перекрывается интенсивной линией Fe 2535,604 Å и может быть использована лишь в отдельных случаях. |
| 2553, 28 I     | 2,31                       | 7,14                        | <0,1                                | Мешающие линии: Co 2553, 37 (0,1 %); Fe 2553,185; Ca 2554, 82 (10 %).                              |
| 2554, 93 I     | 2,31                       | 7,14                        | >0,1                                |                                                                                                    |
| 2534, 01 I     | 2,31                       | 7,18                        | >0,1                                |                                                                                                    |
| 2136,199 I     | 1,40                       | 7,18                        | 0,01                                |                                                                                                    |
| 2149,108 I     | 1,40                       | 7,14                        | ~0,01                               | Мешающая линия Fe 2149,170.                                                                        |
| 2135,466 I     | 1,40                       | 7,18                        | ~0,1                                |                                                                                                    |

Линии, расположенные в коротковолновой ультрафиолетовой области, более чувствительны, но для их использования необходимо производить отдельную съемку на

фотопластинках спектральные тип III. При содержании фосфора 0,3—1% на спектрограммах появляются молекулярные полосы PO с кантами 3246,3; 3255,3 и 3270,5 Å, которые иногда применяются для его определения. Самые интенсивные линии фосфора Р I 1774,942 и 1782,830 Å при работе на вакуумных приборах позволяют определять его начиная с концентрации 0,001—0,005%.

Несмотря на низкую температуру кипения фосфора, из некоторых минералов, например апатита, его испарение идет замедленно. На рисунке 105 показаны кривые испарения фосфора из различных минералов.

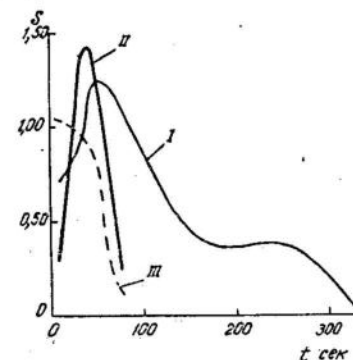


Рис. 105. Кривые испарения фосфора из апатита (I), фосфорита (II) и монацита (III).

### Фтор, хлор, бром и иод

Электрическая дуга не обеспечивает достаточной энергии для возбуждения большинства спектральных линий галоидов. Кроме того, самые интенсивные линии этих элементов (Br I 1488,6; Cl I 1347,2; F I 954,825 Å) расположены в вакуумной ультрафиолетовой области спектра, недоступной для работы на обычных приборах. На воздухе в спектре дуги между угольными электродами появляется только линия иода 2061,6 Å, при содержании этого элемента в пробе около 1%.

Фтор обычно определяется по молекулярным спектрам его соединений [57, 117]. Анализ ведется по весьма интенсивной полосе CaF с резким кантом 5291,0 Å, имеющей красное оттенение. Полоса появляется на спектрограммах при содержании фтора 0,1—0,05%. При визуальном наблюдении она становится заметной с концентрации 0,01—0,02%. На рисунке 106 показан вид полосы CaF при различных содержаниях фтора, снимок получен на спектрографе с кварцевой оптикой (ИСП-28). Вторая

полоса  $\text{CaF}$  6064,4 Å, имеющая фиолетовое оттенение, при фотографической регистрации спектра более чувствительна (появляется при  $< 0,01\%$ ), однако она маскируется интенсивными полосами  $\text{CaO}$  и для анализа используется редко.

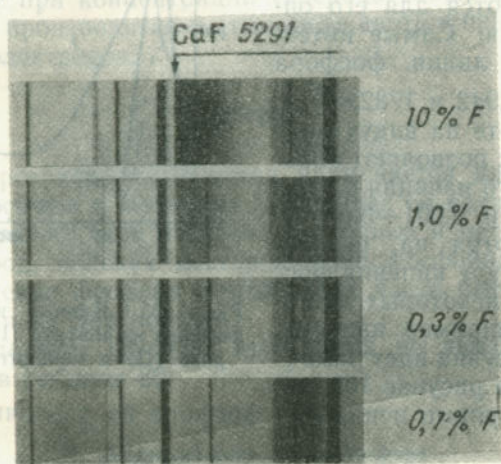


Рис. 106. Фотография молекулярной полосы  $\text{CaF}$  в спектрах эталонов. (Спектрограф ИСП-28).

Необходимым условием для получения молекулярного спектра  $\text{CaF}$  должен быть избыток кальция в пробе. При недостатке или отсутствии кальция в анализируемом веществе его добавляют в виде окиси или соли. Можно также предварительно пропитывать угольные электроды насыщенным раствором хлористого кальция. Образование радикала  $\text{CaF}$  происходит независимо от того, находился ли фтор ранее в соединении с кальцием или нет. Для уменьшения влияния валового состава проб и обеспечения одновременного поступления фтора и кальция в разряд рекомендуется анализируемые пробы разбавлять смесью угля (70%) и углекислого кальция (30%) в соотношении 1:2 [57].

Для определения фтора можно использовать также полосу  $\text{SrF}$  с кантом 5772,0 Å, имеющую приблизительно такую же чувствительность. Чаще все же пользуются по-

лосой  $\text{CaF}$ , так как кальций является более распространенным элементом и эта полоса расположена в удобной для фотографической регистрации области спектра. Отметим, что присутствие стронция в пробе, наряду с кальцием, ведет к одновременному появлению обеих полос, что несколько понижает чувствительность анализа.

Определение хлора может производиться по полосе  $\text{CaCl}$  с кантом 5934,0 Å, имеющей красное оттенение, начиная с концентрации 1%. С помощью этой полосы удавалось установить содержание хлора во многих минералах и природных солях.

#### Хром

Определение хрома проводится по линиям, приведенным в таблице 81. Наиболее интенсивные линии хрома 4254,346; 4274,803 и 4289,721 Å. Из них самой удобной

Таблица 81

Аналитические линии хрома

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                        |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 4254,346 I    | 0,00                       | 2,90                        | <0,001                              | Мешающая линия Fe 2843,24 (>10%). |
| 4274,803 I    | 0,00                       | 2,89                        |                                     |                                   |
| 3014,760 I    | 0,96                       | 5,06                        | ~0,003                              |                                   |
| 3014,915 I    | 0,98                       | 5,07                        |                                     |                                   |
| 2677, 19 II   | 1,54                       | 6,15                        | ~0,01                               |                                   |
| 2843, 24 II   | 1,52                       | 5,86                        | >0,01                               |                                   |
| 2731,895 I    | 0,94                       | 5,45                        | <0,3                                |                                   |
| 2408, 60 I    | 1,03                       | 6,15                        | <1                                  |                                   |

для определения малых количеств хрома является линия 4254,346 Å. Линия 4289,721 Å в большинстве случаев для анализа не пригодна, так как на нее налагается довольно интенсивная линия кальция 4289,364 Å. В ультрафиолетовой области следует пользоваться в первую очередь чувствительными линиями 3014,760; 3014,915 и 3015,194 Å, ко-



которые при съемке на спектрографе средней дисперсии обычно сливаются. Повышенные концентрации хрома ( $>0,01\%$ ) легко обнаруживаются по появлению линии  $2843,24 \text{ \AA}$ .

#### Цинк

Несмотря на сравнительно большую распространенность цинка, часто не удается определить его содержание в рудах и минералах из-за невысокой чувствительности анализа и наложений на аналитические линии цинка линий кальция, марганца, натрия, титана и других элементов. Определение цинка проводится по линиям, приведенным в таблице 82.

Таблица 82

Аналитические линии цинка

| Длина волн, $\text{\AA}$ | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2138, 56 I               | 0,00                       | 5,77                        | $<0,001$                            | Съемка ведется на пластинках спектральные тип III.<br>Мешающие линии:<br>Cu 2138,533 ( $0,3\%$ );<br>Fe 2138,589 ( $>1\%$ );<br>Mo 3344,750 ( $>0,01\%$ );<br>Ca 3344,513 ( $>5\%$ );<br>Mn 3345,352 ( $>1\%$ ).<br>Пригодны для анализа в отсутствие натрия.<br>Мешающая линия<br>Sr 4811,881 ( $>0,1\%$ ). |
| 3345,020 I               | 4,06                       | 7,75                        | 0,01                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 3345,572 I               | 4,06                       | 7,75                        |                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 3302,588 I               | 4,01                       | 7,75                        | 0,01—0,03                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 3302,941 I               | 4,01                       | 7,75                        |                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 4810,534 I               | 4,06                       | 6,63                        | 0,03                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 2770,865 I               | 4,01                       | 8,47                        | $<0,3$                              | Мешающая линия<br>Sr 3018,496 ( $0,3\%$ ).                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 2770,984 I               | 4,01                       | 8,47                        |                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 3018,352 I               | 3,99                       | 8,08                        |                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |

Чаще всего этот элемент определяется по линиям  $3345,020$  и  $3345,572 \text{ \AA}$ , которые в отсутствие больших количеств кальция и марганца позволяют вести анализ начиная с концентрации  $0,01\%$ .

Линия  $2138,56 \text{ \AA}$  для анализа руд используется редко, так как расположена в далекой ультрафиолетовой области

и совпадает с линиями железа и меди. Однако при работе на кварцевом спектрографе определение малых концентраций цинка возможно только по этой линии. Контроль за содержанием в пробе железа проводится по линиям Fe  $2130,962$  и  $2132,015 \text{ \AA}$ , близким по интенсивности к мешающей линии Fe  $2138,589 \text{ \AA}$ , а меди — по линиям Cu I  $2130,762$  и Cu II  $2135,976 \text{ \AA}$ , из которых первая несколько слабее, чем мешающая линия меди Cu I  $2138,533 \text{ \AA}$ , а вторая — сильнее.

На дифракционном спектрографе линия  $3345,020 \text{ \AA}$  появляется при концентрации цинка  $<0,001\%$ , линии  $3302,588$  и  $3282,333 \text{ \AA}$  — при  $0,001\%$ . При этом линия  $3302,588 \text{ \AA}$  при небольших содержаниях натрия отделяется от линии этого элемента  $3302,34 \text{ \AA}$  и может быть использована для анализа (рис. 107). Кроме того, большие удобства представляет наличие в спектре трех близко расположенных линий различной чувствительности —  $3345,020$  ( $<0,001\%$ ),  $3345,572$  ( $\sim 0,003\%$ ) и  $3345,934 \text{ \AA}$  ( $\sim 0,1\%$ ), которые на дифракционном спектрографе четко разделяются.

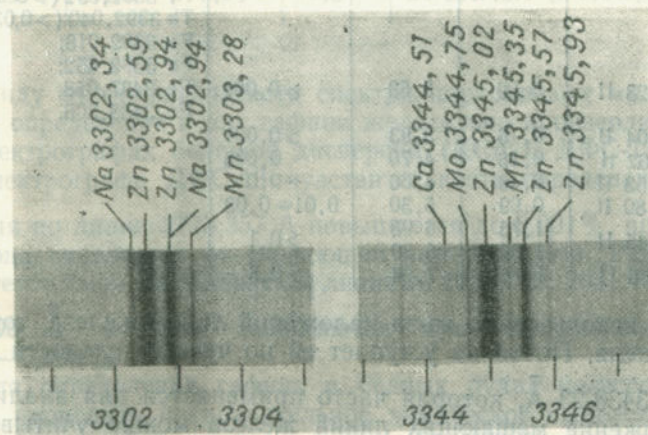


Рис. 107. Участки спектра пробы, содержащей  $0,1\%$  цинка. (Спектрограф ДФС-13, дисперсия  $2 \text{ \AA/мм}$ ).

## Цирконий и гафний

Цирконий и гафний близки по своим свойствам и встречаются в природе обычно совместно. Благодаря высокой чувствительности определения и сравнительно большой распространенности цирконий часто обнаруживается в спектрах пород, руд и минералов. Гафний при спектральном анализе отмечается гораздо реже, и повышенные концентрации его установлены почти исключительно в циркониевых рудах и минералах. Оба названных элемента являются труднолетучими и испаряются в дуге весьма медленно.

Ц и р к о н и й. Определение циркония ведется по линиям, приведенным в таблице 83. Наиболее интенсивна линия 3391,96 Å, но в некоторых случаях она не может

Таблица 83

Аналитические линии циркония

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                                                       |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3391,96 II    | 0,16                       | 3,80                        | 0,001                               | Мешающие линии:<br>Ni 3392,992 (>0,1%);<br>Th 3392,040 (>0,03%);<br>Fe 3392,018;<br>Fe 3392,652;<br>Fe 3437,958;<br>Fe 3438,306. |
| 3438,23 II    | 0,09                       | 3,68                        | >0,001                              |                                                                                                                                  |
| 3273,04 II    | 0,16                       | 3,93                        | ≥0,001                              |                                                                                                                                  |
| 2722,62 II    | 0,16                       | 4,70                        | 0,003                               |                                                                                                                                  |
| 3430,53 II    | 0,46                       | 4,06                        | ~0,01                               |                                                                                                                                  |
| 2869,80 II    | 0,99                       | 5,30                        | 0,01—0,03                           |                                                                                                                                  |
| 2357,45 II    | 1,75                       | 6,98                        | >0,1                                |                                                                                                                                  |
| 2330,38 II    | 1,66                       | 6,89                        | >0,5                                |                                                                                                                                  |
|               | 1,75                       | 7,04                        |                                     |                                                                                                                                  |

быть использована из-за наложений линий железа, тория и никеля. Почти не уступает ей по чувствительности линия 3438,23 Å, которая часто применяется для анализа. Наложение мешающих линий железа можно учитывать

по близко расположенной линии Fe 3437,046 Å, имеющей такую же интенсивность. Удобно одновременно наблю-

дать линию 3430,53 Å, появляющуюся в спектрах при несколько повышенных концентрациях (0,003—0,01%).

Г а ф н и й. Определение гафния проводится в основном в циркониевых рудах и минералах, и поэтому следует использовать его аналитические линии, свободные от наложения линий циркония. Линии, рекомендуемые для определения гафния, приведены в таблице 84.

Таблица 84

Аналитические линии гафния

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                       |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 2641,406 II   | 1,03                       | 5,70                        | 0,01                                | Мешающие линии:<br>Th 2641,494 (~0,1%);<br>Mo 2638,758 (>0,01%);<br>Fe 2773,236. |
| 2638,710 II   | 0,00                       | 4,68                        | 0,01                                |                                                                                  |
| 2773,357 II   | 0,78                       | 5,23                        | 0,01                                |                                                                                  |
| 2820,224 II   | 0,38                       | 4,75                        | ~0,01                               |                                                                                  |
| 2647,292 II   | 1,03                       | 5,69                        | 0,03                                |                                                                                  |
| 2866,373 I    | 0,00                       | 4,31                        | 0,03                                | Мешающие линии:<br>W 2866,061 (>0,3%);<br>Fe 2866,624;<br>Ba 2347,577 (>0,3%).   |
| 2347,444 II   | 0,78                       | 6,04                        | 0,3                                 |                                                                                  |

Ввиду многолинейчатости спектра циркониевых минералов определение в них гафния желательно производить на спектрографах большой дисперсии (КСА-1, ДФС-13). На спектрографе ДФС-13 чувствительность определения

гафния по линии 2773,357 Å повышается до 0,001%, причем она отделяется от мешающей линии железа. Рекомендуется также пользоваться линиями 2638,710; 2641,406;

3012,90 Å, которые появляются при концентрации 0,001—0,003%.

Для определения гафния в бедных рудах целесообразно проводить предварительное химическое выделение суммы двуокиси циркония и гафния [2, 13]. В некоторых случаях достаточно установить отношение циркония к гафнию, что может быть выполнено с высокой точностью.



# Щелочные элементы (Na, K, Li, Rb, Cs)

Спектрографическое определение щелочных элементов представляет значительный интерес благодаря относительной сложности химических методов анализа. Элементы этой группы легколетучи и отличаются низкими значениями потенциалов ионизации. Их спектры состоят из небольшого числа линий, из которых самые интенсивные расположены в видимой и инфракрасной частях спектра. Поэтому определение малых количеств щелочных элементов удобно производить на стеклянном спектрографе (ИСП-51 с камерой УФ-84 и др.) с использованием сенсibilизированных фотопластинок.

Спектрографическое определение калия и натрия может оказать существенную помощь при диагностике минералов (например, для отличия серицита от сходного с ним талька) и важно для изучения силикатных пород, почв и природных вод. Литий, рубидий и цезий — относительно редкие элементы, и спектральный анализ является одним из основных методов их изучения.

**Натрий.** Определение натрия ведется по линиям, приведенным в таблице 85. Ввиду большой распространенности натрия он обычно определяется по линиям, расположенным в ультрафиолетовой области, которые при работе на кварцевом спектрографе почти всегда появля-

Таблица 85

Аналитические линии натрия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                                        |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5889,953 I    | 0,00                       | 2,10                        | 0,0001—<br>—0,0003                  | Съемка ведется на пластинках панхром. Мешающие линии: Zn 3302,588 (>0,03%); Zn 3302,941 (>0,03%). |
| 5895,923 I    | 0,00                       | 2,09                        |                                     |                                                                                                   |
| 3302,34 I     | 0,00                       | 3,74                        | 0,03—0,01                           | Съемка ведется на пластинках инфрахром 840.                                                       |
| 3302,94 I     | 0,00                       | 3,74                        |                                     |                                                                                                   |
| 8183,256 I    | 2,09                       | 3,60                        | <0,1                                | Мешающая линия Mg 2852,120 (>1%).                                                                 |
| 2852,828 I    | 0,00                       | 4,33                        | 0,3—0,1                             |                                                                                                   |
| 2853,031 I    | 0,00                       | 4,33                        |                                     |                                                                                                   |
| 2680,335 I    | 0,00                       | 4,60                        |                                     |                                                                                                   |
| 2680,443 I    | 0,00                       | 4,60                        |                                     |                                                                                                   |

ются в спектрах проб. Линия 8183,256 Å рекомендуется для анализа в тех случаях, когда при съемке спектра на пластинках инфрахром одновременно с рубидием, цезием необходимо фиксировать также и натрий. Кроме того, эта линия в меньшей степени подвергнута самопоглощению, что важно для определения повышенных содержания натрия.

**Калий.** Определение калия ведется по линиям, приведенным в таблице 86. На кварцевом спектрографе оп-

Таблица 86

Аналитические линии калия

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                  |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------|
| 7664,937 I    | 0,00                       | 1,61                        | 0,001                               | Съемка ведется на пластинках инфрахром 760. |
| 7698,979 I    | 0,00                       | 1,60                        |                                     |                                             |
| 4044,145 I    | 0,00                       | 3,05                        | 0,1—0,3                             | Чувствительность в NaCl 0,03%.              |
| 4047,214 I    | 0,00                       | 3,05                        |                                     |                                             |
| 3446,38 I     | 0,00                       | 3,58                        | ~1                                  |                                             |
| 3447,41 I     | 0,00                       | 3,58                        |                                     |                                             |
| 3217,017 I    | 0,00                       | 3,84                        | >3                                  |                                             |

ределять этот элемент можно только при повышенных содержаниях. В остальных случаях необходимо пользоваться линиями, расположенными в инфракрасной области, и фотографирование спектра производить на стеклянном спектрографе.

**Литий.** Определение лития ведется по линиям, приведенным в таблице 87. Малые количества лития определяются по линии 6707,74 Å, которая регистрируется на панхроматических пластинках. При съемке спектров на кварцевом спектрографе, имеющем в этой области малую дисперсию, использованию названной линии могут мешать линии кальция 6717,685 Å и бария 6693,842 Å. В ультрафиолетовой области анализ проводится по линии 3232,61 Å, которая особенно удобна для определения лития в природных водах. В присутствии повышенных ко-

Таблица 87

## Аналитические линии лития

| Длина вол-<br>ны, Å | Энергия<br>нижнего<br>уровня,<br>эв | Энергия<br>верхнего<br>уровня,<br>эв | Чувстви-<br>тель-<br>ность в<br>угловой<br>дуге, % | Примечание                                                                                                         |
|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 6707, 74 I          | 0,00                                | 1,84                                 | 0,001—<br>—0,0001                                  | Съемка ведется на<br>пластинках панхром или<br>панифра.                                                            |
| 3232, 61 I          | 0,00                                | 3,82                                 | 0,03                                               | Мешающие линии:<br>W 3232,652 (~1%);<br>Ti 3232,280;<br>Sb 3232, 52 (>0,1%);<br>чувствительность в<br>КСИ <0,003%. |
| 8126, 52 I          | 1,84                                | 3,36                                 | 0,03                                               | Съемка ведется на<br>пластинках инфрахром<br>840.                                                                  |
| 4602, 99 I          | 1,84                                | 4,52                                 | ~0,03                                              | Мешающие линии:<br>Sr 4607,331 (~1%);<br>Fe 4602,944.                                                              |
| 2741,204 I          | 0,00                                | 4,50                                 | ~0,1                                               | Мешающая линия<br>Fe 2562,535.                                                                                     |
| 2562,312 I          | 0,00                                | 4,82                                 | ~0,3                                               |                                                                                                                    |
| 2475,061 I          | 0,00                                | 4,99                                 | 1                                                  |                                                                                                                    |

личеств титана определение лития по указанной линии затрудняется из-за близко расположенной линии этого элемента Ti 3232,280 Å. Линия Li 8126,52 Å применяется при одновременном определении лития, рубидия и цезия на стеклянном спектрографе.

Рубидий. Определение рубидия ведется по линиям, приведенным в таблице 88. В большинстве случаев анализ проводится по наиболее интенсивным линиям рубидия 7800,227 и 7947,60 Å, которые позволяют надежно определять его в породах и минералах. Использование остальных линий затрудняется из-за перекрытия полосами циана и линиями распространенных элементов—железа и стронция. Для ослабления этих помех анализируемые пробы разбавляются солями калия и испаряются в дуге постоянного тока (анод) при небольшой силе тока (3—5 а) [45]. В таких условиях полосы циана подавляются, мешающие элементы в значительной мере задерживаются в

Таблица 88

## Аналитические линии рубидия

| Длина вол-<br>ны, Å | Энергия<br>нижнего<br>уровня,<br>эв | Энергия<br>верхнего<br>уровня,<br>эв | Чувстви-<br>тель-<br>ность в<br>угловой<br>дуге, % | Примечание                                                                       |
|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 7800,227 I          | 0,00                                | 1,58                                 | <0,001                                             | Съемка ведется на<br>пластинках инфрахром<br>760.                                |
| 7947, 60 I          | 0,00                                | 1,55                                 |                                                    |                                                                                  |
| 4201,851 I          | 0,00                                | 2,94                                 | 0,1                                                | Перекрывается поло-<br>сой CN.                                                   |
| 4215,556 I          | 0,00                                | 2,93                                 | 0,3                                                | Мешающая линия<br>Fe 4202,031.                                                   |
| 6298,327 I          | 1,58                                | 3,54                                 | 0,3                                                | Перекрывается поло-<br>сой CN.                                                   |
|                     |                                     |                                      |                                                    | Мешающая линия<br>Sr 4215,524 (>0,001 %).                                        |
|                     |                                     |                                      |                                                    | Съемка ведется на<br>панхроматических пластинках; мешающая линия<br>Fe 6301,515. |

остатке, а линии рубидия усиливаются благодаря понижению температуры дуги. Анализ желателен производить на спектрографе большой дисперсии (ДФС-13). В этом случае линия

4201,851 Å отделяется от компоненты молекулярной полосы циана (рис. 108) и позволяет определять рубидий начиная с концентрации 0,003—0,01%.

Цезий. Определение цезия ведется по линиям, приведенным в табл. 89. Наилучшие результаты получаются при использовании самых интенсивных линий цезия, расположенных в инфракрасной области. При работе с линиями Cs 4555,421 и Cs 4593,195 Å необходимо так же, как и для рубидия, разбавлять пробы солями калия или набивать ими верхний электрод. При этом чувствительность анализа достигает ~0,01%.

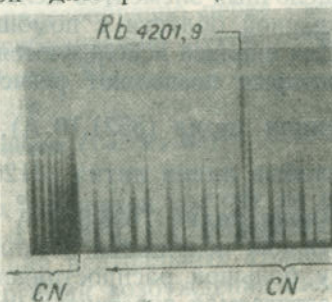


Рис. 108. Фотография линии рубидия 4201,851 Å. (Спектрограф ДФС-13, дисперсия 2 Å/мм.)



Аналитические линии цезия

| Длина волн,<br>$\text{\AA}$ | Энергия<br>нижнего<br>уровня,<br>эв | Энергия<br>верхнего<br>уровня,<br>эв | Чувствительность в<br>угловой дуге, % | Примечание                                                                                         |
|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 8521, 10 I                  | 0,00                                | 1,45                                 | 0,001—                                | Съемка ведется на<br>пластинках инфрахром<br>840 и инфрахром 880.                                  |
| 8943, 50 I                  | 0,00                                | 1,38                                 | —0,003                                |                                                                                                    |
| 4555, 421 I                 | 0,00                                | 2,71                                 | 0,3                                   | Мешающие линии:<br>Ba 4554,033 ( $\sim 0,01\%$ );<br>Ti 4555,486 ( $\sim 0,1\%$ );<br>Fe 4556,129. |
| 4593, 195 I                 | 0,00                                | 2,69                                 | $\sim 1$                              | Мешающие линии:<br>V 4594,103 ( $> 0,01\%$ );<br>Fe 4592,655.                                      |

При проведении массовых анализов на спектрографе ИСП-28 почти всегда устанавливается присутствие натрия, реже — калия и лития. Рубидий и цезий здесь обычно не обнаруживаются. Одновременное определение всех щелочных элементов целесообразно производить в инфракрасной области с помощью стеклянного спектрографа. Для анализа используются фотопластинки инфрахром 840, которые позволяют регистрировать самые интенсивные линии цезия ( $8521,10 \text{ \AA}$ ), рубидия ( $7947,60 \text{ \AA}$ ) и более слабые линии лития ( $8126,52 \text{ \AA}$ ) и натрия ( $8183,256 \text{ \AA}$ ).

Линия калия  $7698,979 \text{ \AA}$  при съемке на этих фотопластинках получается несколько ослабленной. Однако, ввиду большой распространенности калия, натрия и лития, достигаемая чувствительность их определения удовлетворяет практическим требованиям. На рисунке 109 приведена фотография спектра природного образца (слюды), содержащего все перечисленные элементы, в области  $7650—8550 \text{ \AA}$ .

При анализе металлометрических проб чувствительность одновременного определения лития, рубидия и цезия, при съемке спектров на фотопластинках инфрахром 840, составляла  $0,0002\%$  [139]. Для создания благоприят-

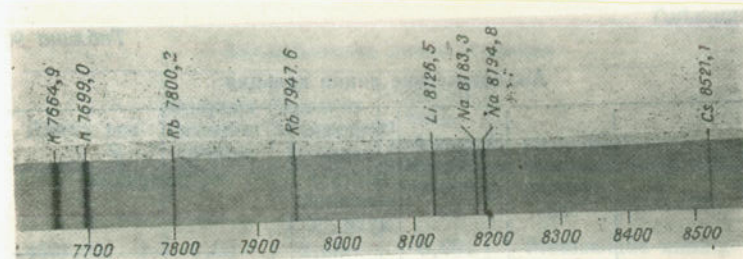


Рис. 109. Фотография участка спектра минерала (слюды), содержащего K, Rb, Li, Na, Cs. (Спектрограф ИСП-51).

ных условий возбуждения и уменьшения влияния валового состава к анализируемым пробам добавляется хлористый калий путем накапывания раствора в канал электрода. Если определение лития производится с использованием фотопластинок панхром, а рубидия — инфрахром 760, то чувствительность анализа для этих элементов, по указанной методике, повышается соответственно до  $10^{-5}$  и  $10^{-4}\%$ , так как в этом случае самые интенсивные линии лития и рубидия располагаются вблизи максимума чувствительности фотопластинок.

В связи с понижением чувствительности фотопластинок в инфракрасной области целесообразно перед съемкой производить их гиперсенситализацию путем погружения в раствор аммиака (см. стр. 81).

#### Щелочноземельные элементы (Ca, Sr, Ba)

Спектры щелочноземельных элементов состоят из интенсивных дуговых и искровых линий, что обусловлено низкими потенциалами ионизации нейтральных атомов и сравнительно небольшими энергиями возбуждения линий ионов. Поэтому их определение может проводиться приблизительно с одинаковой чувствительностью по линиям как нейтральных, так и однократноионизованных атомов.

Спектрографическое определение этих элементов оказывает существенную помощь при диагностике минералов и химической характеристике изверженных и осадочных пород.

Кальций. Для анализа используются линии, приведенные в таблице 90. При определении малых количеств

Таблица 90

## Аналитические линии кальция

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                       |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 3933,664 II   | 0,60                       | 3,14                        | <0,001                              | Характерный дублет. Чувствительность в КСl 0,0003%.              |
| 3968,470 II   | 0,00                       | 3,11                        | >0,001                              |                                                                  |
| 4226,728 I    | 0,00                       | 2,92                        | 0,03                                |                                                                  |
| 3179,332 II   | 3,14                       | 7,02                        | ~0,1                                | Чувствительность в КСl 0,01%.                                    |
| 4302,527 I    | 1,89                       | 4,76                        | 0,03-0,1                            |                                                                  |
| 3158,869 II   | 3,11                       | 7,02                        | 0,3                                 | Мешающая линия Си 2997,364 (>0,3%), чувствительность в КСl 0,1%. |
| 3181,275 II   | 3,14                       | 7,02                        | ~0,5                                |                                                                  |
| 2997,309 I    | 1,88                       | 6,00                        | 1-3                                 |                                                                  |
| 2398,559 I    | 0,00                       | 5,15                        | >5                                  | Чувствительность в КСl ~1%.                                      |
| 2721,645 I    | 0,00                       | 4,53                        |                                     |                                                                  |

кальция следует учитывать загрязнение им угольных электродов, а также наличие его в пыли воздуха

Стронций. Определение стронция ведется по линиям, приведенным в таблице 91. Из трех наиболее чувствительных линий стронция — 4215,524; 4077,714 и 4607,331 Å, первую в большинстве случаев невозможно использовать для анализа из-за наложения головы молекулярной полосы циана. В меньшей мере это относится к линии 4077,714 Å. Линии 4607,331 Å при съемке на кварцевом спектрографе иногда мешает линия лития 4602,99 Å (анализ литиевой слюды).

Барий. Для определения бария пользуются линиями, приведенными в таблице 92. Самая чувствительная линия бария 4554,033 Å появляется в спектре при содержании его меньше 0,001%, но из-за наложения молекулярных полос циана при работе на кварцевых спектрографах используется реже. Более часто применяется линия

Таблица 91

## Аналитические линии стронция

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                                                                      |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 4607,331 I    | 0,00                       | 2,68                        | 0,001                               | Мешающие линии: Мп 4607, 63; Мп 4605, 363, чувствительность в КСl 0,0003%.      |
| 4077,714 II   | 0,00                       | 3,03                        | <0,001                              |                                                                                 |
| 3464,457 II   | 3,03                       | 6,59                        | 0,03                                | Мешающие линии: Мп 4075, 25; Мп 4079 241; Мп 4079, 422. Маскируется полосой CN. |
| 2931,830 I    | 0,00                       | 4,21                        | ~0,5                                |                                                                                 |
| 2322,355 II   | 3,03                       | 8,34                        | >1                                  | Чувствительность в КСl ~0,1%.                                                   |
| 2281,999 II   | 2,93                       | 8,34                        | >3                                  |                                                                                 |

Таблица 92

## Аналитические линии бария

| Длина волн, Å | Энергия нижнего уровня, эв | Энергия верхнего уровня, эв | Чувствительность в угольной дуге, % | Примечание                        |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 4554,033 II   | 0,00                       | 2,71                        | <0,001                              | Мешающая линия Fe 4934,023.       |
| 4934,086 II   | 0,00                       | 2,50                        | 0,001                               |                                   |
| 5535,484 I    | 0,00                       | 2,23                        | 0,003                               | Чувствительность в КСl 0,03%      |
| 2335,269 II   | 0,70                       | 5,99                        | <0,03                               |                                   |
| 3071,583 I    | 0,00                       | 4,02                        | <0,3                                |                                   |
| 2347,577 II   | 0,70                       | 5,96                        | 0,3                                 | Мешающая линия Си 2634,933 (>3%). |
| 2634,783 II   | 2,71                       | 7,39                        | ~1                                  |                                   |

4934,086 Å, которая относительно свободна от наложений. В ультрафиолетовой области весьма удобными являются линии 2335,269 и 2347,577 Å.



## ЛИТЕРАТУРА

### Книги и пособия

1. Аллен К. У. Астрофизические величины. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
2. Анализ минерального сырья. М., Госхимиздат, 1959.
3. Арнаутов Н. В. Спектрографическое определение германия в минеральном сырье. Изд. Сибирского отд. АН СССР, 1959.
4. Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолгиздат, 1950.
5. Бергер Г. С. и Ефимов И. А. Методы выделения мономинеральных фракций. Труды КазИМСа, вып. 4, Алма-Ата, 1961.
6. Боровик-Романова Т. Ф. Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочноземельных элементов. М., Изд-во АН СССР, 1956.
7. Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954.
8. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.
9. Гейдон А. Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
10. Геохимия редких элементов. Сборник статей. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
11. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
12. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
13. Гиллебранд В. Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
14. Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М., ГОНТИ, 1938.
15. Гороховский Ю. Н. Спектральные исследования фотографического процесса. М., Физматгиз, 1960.
16. Гусьяк Э. В. и Логинова Л. Г. Руководство по спектральному определению микроэлементов в сухих остатках маломинерализованных природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1956.
17. Дэна Дж. Д. и др. Система минералогии. М., Изд-во иностр. лит., 1950—1953.
18. Еременко В. Я. Спектрографическое определение микроэлементов в природных водах. М., Изд-во АН СССР, 1960.

19. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М., Физматгиз, 1960.
20. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К. и Райский С. М. Таблицы спектральных линий. М., Гостехиздат, 1952.
21. Индиченко Л. Н. Спектральный анализ минеральных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1960.
22. Калинин С. К. и Марзуванов В. Л. Атлас дугового и искрового спектра железа от 3718 до 9739 Å. М., Metallurgizdat, 1958.
23. Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Бекбаулова Т. Б. Атлас спектральных линий, область 2095—1840 Å. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1960.
24. Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Наймарк Л. Э. и Исмагулова К. И. Атлас спектральных линий для стекляннотого спектрографа. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1960.
25. Калинин С. К., Марзуванов В. Л. и Файн Э. Е. Спектральные линии для анализа минерального сырья. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1957.
26. Калинин С. К., Файн Э. Е. и Перевертун В. М. Применение дифракционного спектрографа ДФС-3 (13) для анализа минерального сырья. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1960.
27. Калинин С. К., Явнель А. А., Алексеева А. И., Марзуванов В. Л. и Наймарк Л. Э. Атлас спектральных линий для кварцевого спектрографа. М., Госгеолтехиздат, 1959.
28. Калинин С. К., Явнель А. А. и Наймарк Л. Э. Атлас дугового и искрового спектров железа от 2084 до 6546 Å. М., Metallurgizdat, 1953.
29. Катченков С. М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л., Гостоптехиздат, 1959.
30. Катченков С. М. Спектральный анализ горных пород. Л., Гостоптехиздат, 1957.
31. Клер М. М. Полуколичественный спектральный анализ минерального сырья (таблицы спектральных линий). Изд-во Ленинградского университета, 1960.
32. Литвинович А. Н. Методика изучения редких и рассеянных элементов в полиметаллических рудах. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1961.
33. Ломоносова Л. С. и Фалькова О. Б. Спектральный анализ. М., Metallurgizdat, 1958.
34. Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д. Спектральный анализ металлометрических проб. М., Госгеолтехиздат, 1959.
35. Мандельштам С. Л. Введение в спектральный анализ. М., Гостехиздат, 1946.
36. Меламед Ш. Г. и Земскова М. Г. Атлас спектральных линий редкоземельных элементов. М., изд. Гипредмета, 1961.
37. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. М., Metallurgizdat, 1960.
38. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960.
39. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.

40. Пирс Р. и Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
41. Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья. Под редакцией М. М. Клера. М., Госгеолтехиздат, 1959.
42. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного анализа металлов и сплавов. Часть I и II. М., Гостехиздат, 1951.
43. Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Сборник статей. М., Изд-во иностр. лит., 1952.
44. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. М., Госгеолтехиздат, 1948.
45. Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
46. Русанов А. К. и Ильясова Н. В. Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. М., Госгеолтехиздат, 1958.
47. Свентицкий Н. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М., Физматгиз, 1961.
48. Смирнов В. Ф., Стриганов А. Р. и Хршановский С. А. Организация и оборудование типовых спектральных лабораторий. М., Изд-во АН СССР, 1952.
49. Соловов А. П. Инструкция по металлометрической съемке. М., Госгеолтехиздат, 1957.
50. Спектральный анализ. Аннотированный указатель советских работ по спектральному анализу с 1931 по 1950 г. (под редакцией С. Л. Мандельштама). М., Изд-во АН СССР, 1955.
51. Справочник химика, т. II. М., Госхимиздат, 1951.
52. Сухенко К. А. Спектральный анализ сталей и сплавов. М., Оборонгиз, 1954.
53. Ферсман А. Е. Геохимия, т. I—IV. М., ГНТХИ, 1933—1939.
54. Фриш С. Э. Атомные ядра и спектры. М. — Л., ГТТИ, 1934.
55. Чувва М. Н. Практическое руководство по разделению минералов в тяжелых жидкостях и солях. М., Госгеолтехиздат, 1954.
56. Шаевич А. Б. Методы оценки точности спектрального анализа. Свердловск, Metallurgizdat, 1959.
57. Ahrens L. H. Spectrochemical Analysis, Cambridge, 1950.
58. Ahrens L. H. Quantitative spectrochemical analysis of silicates. Pergamon Press, London, 1954.
59. Angerer E., Joos G. Wissenschaftliche Photographie, Leipzig, 1959.
60. Gatterer A. and Junkes J. Arc Spectrum of Iron from 8388—2242 Å. Specola Vaticana, 1935.
61. Gatterer A. und Junkes J. Spektren der seltenen Erden. Specola Vaticana, 1945.
62. Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954.
63. Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, 1956.
64. Harrison G. Wavelength Tables of 100 000 Spectrum Lines, New York, 1939.
65. Landolt-Börnstein. Atom und Molekularphysik. Bd. I, Berlin, 1950.
66. Methods in Geochemistry. New York, 1960.
67. Moore Ch. E. A multiplet table of Astrophysical Interest, Part I, II. Princeton, 1945.

68. Moore Ch. E. An Ultraviolet multiplet table, 1, 2. Washington, 1950—1952.
69. Moore Ch. E. Atomic Energy Levels, vol III. Washington, 1958.
70. Rankama K. and Sahama T. Geochemistry. Chicago, 1950.

#### Статьи

71. Акимов А. Н. Подавление полос циана в спектре угольной дуги. «Оптика и спектроскопия», 1956, т. I, вып. 3.
72. Анисеева Н. П. Метод спектрального определения примесей в молибдене высокой чистоты. Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Metallurgizdat, 1960.
73. Беляев Ю. И. и Михайлова Г. В. Опыт использования цветной фотографии для расшифровки спектров с дифракционными решетками. «Докл. АН СССР», 1955, т. 104, № 1.
74. Березин И. А. и Степанов А. И. К вопросу о сенсibilизации фотопластинок в ультрафиолетовой области спектра. «Оптика и спектроскопия», 1960, т. VIII, вып. 3.
75. Брейдо И. И. и Бухман М. П. Некоторые светофильтры для ультрафиолетовой области спектра. «Оптико-механическая промышленность», 1946, № 7.
76. Броштейн А. Н. и Иванов Л. М. Определение содержания селена в сере методом спектрального анализа. «Заводская лаборатория», 1952, № 11.
77. Варгина К. С. и Свентицкий Н. С. Определение элементов в песках. «Оптико-механическая промышленность», 1946, № 1.
78. Верховод Б. Н., Кожбанова М. О., Дедешко М. П. и Вятченникова Н. В. Спектрохимическое определение некоторых редких земель на спектрографе ДФС-3. Труды Института геологических наук АН КазССР, 1961, т. 4.
79. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. «Геохимия», 1950, № 1.
80. Генкин А. Д. и Королев Н. В. К методике определения небольших зерен минералов в рудах. «Геология рудных месторождений», 1961, № 5.
81. Гришина Т. И. Определение в очищенных препаратах РЗЭ малых примесей РЗЭ методом эмиссионного спектрального анализа. Сб. «Редкоземельные элементы». М., Изд-во АН СССР, 1958.
82. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. и Беляев Ю. И. Спектральный анализ по методу испарения. «Ж. анал. хим.», 1956, вып. 1.
83. Зайдель А. Н., Фафурина Э. Н., Якимова П. П., Яковлева С. С. Спектральное определение редкоземельных элементов, выделяемых из горных пород. «Вестник ЛГУ», 1960, № 4.
84. Зайковский Ф. В. и Башмакова В. С. Выделение редкоземельных элементов из минералов. «Ж. анал. хим.», 1960, вып. 2.
85. Захария Н. Ф. и Турулина О. П. Определение примесей в металлических цирконии и гафнии. Спектральный анализ в цветной металлургии. Труды III совещания спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии. М., Metallurgizdat, 1960.
86. Захария Н. Ф. и Фуга Н. А. Применение химических реакций в твердом состоянии в спектральном анализе. Материалы



Х Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. II. Изд. Львовского университета, 1958.

87. Изюмский С. И. Механизированная ступка для истирания твердых минеральных веществ. «Металлургическая и химическая промышленность Казахстана», 1959, № 1.

88. Ильин Р. С. Скрепление дисперсии эшелетта с дисперсией призм или дифракционной решетки. Сб. «Оптическое приборостроение», 73, МВТУ, Оборонгиз, 1959.

89. Калинин С. К. О чувствительности спектрального анализа. «Вестник Казахского филиала АН СССР», 1946, № 4.

90. Калинин С. К. и Марзуванов В. Л. Об особенностях дугового разряда в атмосфере хлора. «Вестник АН КазССР», 1958, № 9.

91. Калинин С. К., Марзуванов В. Л. и Файн Э. Е. Спектрографическое определение некоторых элементов в атмосфере углекислого газа. «Вестник АН КазССР», 1957, № 12.

92. Калинин С. К., Файн Э. Е., Гринман И. Г. и Жилинский Г. Б. Спектрографическое определение редких земель в минералах. Труды Института ядерной физики АН КазССР, т. I, 1958.

93. Катченков С. М. Применение спектрального анализа для корреляции геологических разрезов. «Изв. АН СССР, серия физ.», 1950, № 5.

94. Катченков С. М. Корреляция нефтеносных толщ по данным спектрального анализа. «Новости нефтяной техники», 1955, вып. 12.

95. Катченков С. М. и Виноградова А. П. Корреляция красочных отложений по химическим элементам, определяемым спектральным анализом. Геохимический сборник, 4. Труды ВНИГРИ, Гостехиздат, 1957.

96. Китаева В. Ф. Исследование формы и ширины спектральных линий в электрической дуге постоянного тока. Труды Физического института им. П. Н. Лебедева, т. XV. М., изд. АН СССР, 1961.

97. Клер М. М. и Хохлов В. В. Применение полного спектрального анализа в геологических экспедиционных условиях. «Записки Ленинградского горного института», 1953, т. 29, № 2.

98. Кока П. А., Чиркина З. А., Кочубей Л. Ф. Количественное спектроскопическое определение редкоземельных элементов. Труды КазИМСа, Алма-Ата, вып. 2, 1960.

99. Корнеев В. А. Спектральный анализ сложных смесей редких земель. «Ж. анал. хим.», 1960, вып. 2.

100. Кустанович И. М. Спектральный анализ по единому градуировочному графику методом независимого испарения в атмосфере хлора. «Заводская лаборатория», 1957, № 11.

101. Кустас В. Л. и Лазебная Г. В. Определение примесей редкоземельных элементов в самарии и европии спектральным методом. «Ж. анал. хим.», 1960, вып. 1.

102. Леончик О. И. Определение селена в двуокиси теллура и элементарном теллуре. «Заводская лаборатория», 1959, № 12.

103. Лившиц Д. М. и Кашлинская С. Э. Спектральный метод определения золота, платины и родия в бедных продуктах (руды, шлаки, сбросовые растворы). «Ж. анал. хим.», 1957, вып. 6.

104. Мазинг М. А. Об уширении и сдвиге спектральных линий в

плазме газового разряда. Труды Физического института им. П. Н. Лебедева, т. XV. М., изд. АН СССР, 1961.

105. Мандельштам С. Л. О зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации анализируемого элемента. «Изв. АН СССР, серия физ.», 1940, № 1.

106. Мандельштам С. Л., Семенов Н. И. и Туровцев З. М. Метод испарения и его применение для определения бора и других примесей в уране. «Ж. анал. хим.», 1956, вып. 1.

107. Марголин Л. С., Жукова Н. А. и Сергеев Е. А. Высоочувствительный химико-спектральный анализ металлометрических проб на редкие земли. Обмен опытом, ВИТР, Л., 1958.

108. Марзуванов В. Л. Об особенностях дугового разряда в атмосфере некоторых газов. «Изв. АН СССР, серия физ.», 1959, № 9.

109. Марзуванов В. Л. О спектральном составе излучения и температуре угольной дуги в атмосфере аргона и гелия. «Вестник АН КазССР», 1960, № 9.

110. Масленников Б. М. и Романова Л. В. Спектральное полуквантовое определение бора в рудах и минералах. «Заводская лаборатория», 1957, № 11.

111. Меламед Ш. Г., Поляков С. М. и Земскова М. Г. Спектральный анализ редкоземельных элементов. «Заводская лаборатория», 1960, № 5.

112. Мельченко В. С. Определение предельных концентраций для самопоглощения спектральных линий в дуговом разряде. «Оптика и спектроскопия», 1956, т. I, вып. 8.

113. Мочалов К. Н. и Рафф Е. Л. Роль внешней среды при возбуждении атомных спектров в дуговом разряде. «Ж. технической физики», 1956, вып. 3.

114. Нагибина И. М. Определение концентрации атомов в плазме дугового разряда по ширине спектральных линий и связи между концентрациями в твердой и газообразной фазах. «Изв. АН СССР, серия физ.», 1959, № 9.

115. Никитина О. Н. Применение тонкостенных угольных электродов. «Заводская лаборатория», 1959, № 12.

116. Новохатский И. П. и Калинин С. К. О содержании ртути в некоторых сульфидных минералах. «Вестник АН КазССР», 1952, № 9.

117. Новохатский И. П. и Калинин С. К. О содержании фтора в некоторых природных водах Казахстана по данным спектрального анализа. «Докл. АН СССР», 1953, т. ХСIII, № 2.

118. Нэдлер В. В. Спектральный анализ рудных и металлометрических проб. «Заводская лаборатория», 1955, № 9.

119. Огнев В. Р. Эмиссионный спектрографический анализ фтора по молекулярной полосе СаF. Труды Сибирского физико-технического института, вып. 36, 1958.

120. Павленко Л. И. Химико-спектральное количественное определение малых количеств молибдена и вольфрама в изверженных горных породах. «Ж. анал. хим.», 1960, вып. 4.

121. Пометун Е. А. и Боярова В. И. Количественное определение цинка в почвах спектральным методом. «Ж. анал. хим.», 1961, вып. I.

122. Прилежаева Н. А. Об источниках ошибок при спект-

ральном анализе проб сложного состава. Труды Сибирского физико-технического института, вып. 32, 1953.

123. Прокофьев В. К. Применение спектрального анализа в исследовании минералов и руд. «Изв. АН СССР, серия физ.», 1937, № 2.

124. Райхбаум Я. Д. Влияние химического состава проб на интенсивность линий при спектральном анализе руд. «Изв. вузов, физика», 1959, № 3.

125. Райхбаум Я. Д., Малых В. Д. Зависимость интенсивности линий в спектре дугового разряда от силы тока. «Изв. вузов, физика», 1960, № 4.

126. Русанов А. К., Алексеева В. М. и Ильясова Н. В. Спектральное определение германия и других элементов в рудах с сульфидизацией последних в процессе их испарения. «Ж. анал. хим.», 1961, вып. 3.

127. Русанов А. К. и Хитров В. Г. Спектральный анализ руд с введением порошков воздухом в дуговой разряд. «Заводская лаборатория», 1957, № 2.

128. Сатпаева Т. А., Калинин С. К. и Файн Э. Е. О содержании рения в медных рудах Джезказгана. «Вестник АН КазССР», 1959, № 5.

129. Сатпаева Т. А., Калинин С. К. и Файн Э. Е. О содержании осмия в рудах Джезказганского месторождения. «Вестник АН КазССР», 1960, № 8.

130. Сафронов Н. И. К вопросу об ореолах рассеяния месторождений полезных ископаемых и их использование при поисках и разведке. «Проблемы советской геологии», 1936, № 4.

131. Сафронов Н. И., Поликарпочкин В. В. и Утгоф А. А. Спектрозолотометрическая съемка как метод поисков золоторудных месторождений, не сопровождаемых механическими ореолами (россыпями). Труды ВИТР, сб. I. Л., 1958.

132. Сафронов Н. И. и Соловов А. П. Применение спектрального анализа при поисках и разведке оловорудных месторождений. «Разведка недр», 1935, № 24.

133. Севченко А. Н. Светофильтры для ультрафиолетового спектра. «Оптико-механическая промышленность», 1941, № 3.

134. Семенова О. П. О механизме дугового разряда. «Докл. АН СССР», 1946, т. 51, № 9.

135. Семенова О. П. Об эффективном ионизационном потенциале газовой смеси при термической ионизации. «Изв. вузов, физика», 1958, вып. 1.

136. Семенова О. П. и Дуркина А. В. Влияние состава газа на функции температурного возбуждения спектральных линий. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. II, 1958.

137. Сергеев Е. А., Марголин Л. С., Степанов П. А. и Белобрагина М. В. Высокочувствительный спектральный анализ металлометрических проб на халькофильные элементы. Обмен опытом. Л., изд. ВИТР, 1959.

138. Сергеев Е. А. и Степанов П. А. Методика спектрального анализа металлометрических проб на ртуть. Материалы X совещания по спектроскопии, т. II, Львов, 1958.

139. Степанов П. А., Сергеев Е. А. и Белобрагина М. В. Методика полуколичественного спектрального анализа метал-

лометрических проб на редкие щелочные элементы. Обмен опытом. Л., изд. ВИТР, 1958.

140. Суворова О. А. и Калинин С. К. О спектрографическом определении рения. «Вестник Казахского филиала АН СССР», 1946, № 1.

141. Тарасевич Н. И., Семенов К. А. и Мелёхин Н. Ф. Определение примесей ниобия и тантала в титане спектральным методом. «Вестник МГУ», серия химическая, 1960, № 2.

142. Тарасов К. И. Спектрограф со скрещенной дисперсией, построенный по новой оптической схеме. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. XI, вып. 5.

143. Филимонов Л. Н., Макулов Н. А. и Захарова З. А. Определение примесей в чистых препаратах вольфрама. Материалы X совещания по спектроскопии, т. II, Львов, 1958.

144. Фришберг А. А. и Недлер В. В. О возможности повышения чувствительности спектрального определения некоторых элементов. Сб. «Исследования по экспериментальной и теоретической физике». М., Изд-во АН СССР, 1959.

145. Хитров В. Г. Микроспектральный анализ порошков методом всасывания в дуговой разряд и его особенности. Материалы VIII совещания работников лабораторий геологических организаций. М., 1961.

146. Чесноков О. Ф. и Копейкин Ю. А. Усовершенствование метода просыпки проб в спектральном анализе. «Заводская лаборатория», 1958, № 12.

147. Чесноков О. Ф. и Сухневич В. С. Спектральный метод определения селена в порошковых пробах. «Заводская лаборатория», 1960, № 12.

148. Шварц Д. М. и Портнова В. В. Спектральный анализ олова особой чистоты с применением предварительного обогащения. Спектральный анализ в цветной металлургии. Труды III совещания спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1960.

149. Шиллинг М. Л. Спектральный анализ ртути в горных породах. «Заводская лаборатория», 1956, № 4.

150. Шиллинг М. Л. и По метун Е. А. Спектральное определение бора в горных породах. «Заводская лаборатория», 1959, № 12.

151. Яковлев Э. А., Герасимов Ф. М. Экспериментальное изучение распределения интенсивности дифракционными решетками по спектру в поляризованном свете. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. X, вып. 1.

152. Azevedo L. H. P., Specht A. W. and Harner R. S. Двухкамерный электрод для спектрохимического определения хлора и других галогенов. «Spectrochim. Acta», 1954, vol 6, № 4.

153. Borhorn F. Температура и термическое равновесие в дуге между железными электродами. «Zs. für Physik», 1955, Bd. 140.

154. Bower L. Термодинамические свойства окислов элементов. «Chemical Reviews», 1953, vol 52, № 1.

155. Hamaker E. M., Pope G. W., Ishida Y. G., Wagner W. F. Подавление циановых полос при спектральном анализе окиси эрбия. «Appl. Spectroscopy», 1958, vol 12, № 6.

156. Harrison G. R., Archer J. E. and Camus J. Спектрограф высокой разрешающей силы с эшелле. «J. Opt. Soc. Amer.», 1952, vol 42, № 10.



157. Huldtt Y. К интерпретации спектральных измерений температур. *Spectrochim. Acta*, 1955, vol 7, № 5.

158. Jaffe H. Спектроскопическое определение галоидов, редкоземельных и других элементов с помощью молекулярных полос. *Amer. Mineralogist*, 1949, vol 34, № 9—10.

159. Kaufman D., Derderian S. K. Спектрографический метод количественного определения вольфрама в рудах с низким его содержанием. *Anal. Chem.*, 1949, vol 21, № 5.

160. Meggers W. F. О физических основах спектрального анализа. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1941, vol 31, № 1 и 10.

161. Owen L. E. Камера для осуществления разряда в атмосфере различных газов. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, vol 41, № 2.

162. Rockenbauer W. und Brandenstein M. Спектральный метод определения селена. *Zs. f. analyt. Chem.*, 1958, Bd. 160, № 2.

163. Russell H. N., Moore Ch. E. Дуговой спектр железа. *Transactions of American Philosophical Society*, 1944, vol XXIV, Part II.

164. Shaw D. M., Joensuu O. I., Ahrens L. H. Применение двойной дуги для спектрального анализа геологических образцов. *Spectrochim. Acta*, 1952, vol 4, № 3.

165. Schöntag A. Влияние состава газовой атмосферы на свойства дугового и искрового разрядов. *Mikrochimica Acta*, 1955, № 2—3.

166. Thiers R. E. Преимущества дуги, горящей в газовой атмосфере при спектральном анализе. *Appl. Spectroscopy*, 1957, vol 7, № 4.

167. Thiers R. E. and Vallee B. L. Влияние инертных газов на свойства дуги постоянного тока. *Spectrochim. Acta*, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam, 1956), 1957.

168. Tomkins F. S., Fred M. Тридцатифутовый спектрограф Аргоннской лаборатории. *Spectrochim. Acta*, 1954, vol VI, № 2.

169. Young L. G., Spreadborough B. E. J. and Reid P. M. Дуговой и искровой спектр углерода, полученный в воздухе. *Spectrochim. Acta*, 1954, vol VI, № 2.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

| Группы элементов |                             |                           |                             |                           |                               |                           |                           |                           |                          |
|------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
|                  | I                           | II                        | III                         | IV                        | V                             | VI                        | VII                       | VIII                      |                          |
| Периоды          |                             |                           |                             |                           |                               |                           |                           |                           |                          |
| 1                | H<br>водород<br>1,008       |                           |                             |                           |                               |                           |                           |                           | He<br>гелий<br>4,003     |
| 2                | Li<br>литий<br>6,940        | 3Be<br>бериллий<br>9,02   |                             | B6<br>бор<br>10,82        | C7<br>углерод<br>12,010       | N8<br>азот<br>14,008      | O9<br>кислород<br>16,0000 | F<br>фтор<br>19,000       | Ne<br>неон<br>20,183     |
| 3                | Na<br>натрий<br>22,997      | 11Mg<br>магний<br>24,32   | 12Al<br>алюминий<br>26,97   | 13Si<br>кремний<br>28,06  | 14P<br>фосфор<br>30,98        | 15S<br>сера<br>32,066     | 16Cl<br>хлор<br>35,457    |                           | Ar<br>аргон<br>39,944    |
| 4                | K<br>калий<br>39,096        | 19Ca<br>кальций<br>40,08  | 20Sc<br>скандий<br>45,10    | 21Ti<br>титан<br>47,90    | 22V<br>ванадий<br>50,95       | 23Cr<br>хром<br>52,01     | 24Mn<br>марганец<br>54,93 | 25Fe<br>железо<br>55,85   | 26Co<br>кобальт<br>58,94 |
|                  | 29Cu<br>медь<br>63,54       | 30Zn<br>цинк<br>65,38     | 31Ga<br>галлий<br>69,72     | 32Ge<br>германий<br>72,60 | 33As<br>мышьяк<br>74,91       | 34Se<br>селен<br>78,96    | 35Br<br>бром<br>79,916    |                           | Kr<br>криптон<br>83,7    |
|                  | Rb<br>рубидий<br>85,48      | 37Sr<br>стронций<br>87,63 | 38Y<br>иттрий<br>88,92      | 39Zr<br>цирконий<br>91,22 | 40Nb<br>ниобий<br>92,91       | 41Mo<br>молибден<br>95,95 | 42Tc<br>технеций<br>99    | 43Ru<br>рутений<br>101,7  | 44Rh<br>родий<br>102,91  |
| 5                | 47Ag<br>серебро<br>107,88   | 48Cd<br>кадмий<br>112,41  | 49In<br>индий<br>114,76     | 50Sn<br>олово<br>118,70   | 51Sb<br>сурьма<br>121,76      | 52Te<br>теллур<br>127,61  | 53J<br>йод<br>126,92      |                           | Xe<br>ксенон<br>131,3    |
| 6                | 55Cs<br>цезий<br>132,91     | 56Ba<br>барий<br>137,36   | 57La*<br>лантан<br>138,92   | 58Ce<br>церий<br>140,92   | 59Pr<br>протактиний<br>140,92 | 60Nd<br>неодим<br>144,27  | 61Pm<br>прометий<br>147   | 62Sm<br>самарий<br>150,43 | 63Eu<br>европий<br>152,0 |
|                  | 79Au<br>золото<br>197,2     | 80Hg<br>ртуть<br>200,61   | 81Tl<br>таллий<br>204,39    | 82Pb<br>свинец<br>207,21  | 83Bi<br>висмут<br>209,00      | 84Po<br>полоний<br>210    | 85At<br>астатин<br>211    |                           | Rn<br>радон<br>222       |
| 7                | 87Fr<br>франций<br>223      | 88Ra<br>радий<br>226,05   | 89Ac**<br>актиний<br>227,05 |                           | (104)                         | (105)                     | (106)                     | (107)                     | (108)                    |
|                  | 65Dy<br>диспрозий<br>162,46 | 66Ho<br>гольмий<br>164,94 | 67Er<br>эрбий<br>167,2      | 68Tm<br>тулий<br>169,4    | 69Yb<br>иттербий<br>173,04    | 70Lu<br>лютеций<br>174,99 |                           |                           |                          |

\* Лантаниды

|   |                             |                           |                             |                          |                            |                           |                        |       |                    |
|---|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------|-------|--------------------|
| 6 | 79Au<br>золото<br>197,2     | 80Hg<br>ртуть<br>200,61   | 81Tl<br>таллий<br>204,39    | 82Pb<br>свинец<br>207,21 | 83Bi<br>висмут<br>209,00   | 84Po<br>полоний<br>210    | 85At<br>астатин<br>211 |       | Rn<br>радон<br>222 |
| 7 | 87Fr<br>франций<br>223      | 88Ra<br>радий<br>226,05   | 89Ac**<br>актиний<br>227,05 |                          | (104)                      | (105)                     | (106)                  | (107) | (108)              |
|   | 65Dy<br>диспрозий<br>162,46 | 66Ho<br>гольмий<br>164,94 | 67Er<br>эрбий<br>167,2      | 68Tm<br>тулий<br>169,4   | 69Yb<br>иттербий<br>173,04 | 70Lu<br>лютеций<br>174,99 |                        |       |                    |

\*\* Актиниды

|                       |                            |                       |                         |                         |                        |                      |     |
|-----------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------|-----|
| Th<br>торий<br>232,12 | 90Pa<br>протактиний<br>231 | 91U<br>уран<br>238,07 | 92Np<br>нептуний<br>237 | 93Pu<br>плутоний<br>239 | 94Am<br>амерций<br>241 | 95Cm<br>курий<br>242 | 96  |
| Bk<br>берклий<br>243  | 97Cf<br>калifornий<br>244  | 98Es<br>эйнштейний    | 99Fm<br>фермий          | 100Md<br>менделеев      | 101No<br>нобелий       | 102Lw<br>лауренсий   | 103 |



# ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Потенциалы ионизации атомов и ионов [69]  
(электрон-вольты)

| Элемент | I      | II     | III     |
|---------|--------|--------|---------|
| H       | 13,595 |        |         |
| He      | 24,581 |        |         |
| Li      | 5,390  | 54,403 | 122,419 |
| Be      | 9,320  | 18,206 | 153,850 |
| B       | 8,296  | 25,149 | 37,920  |
| C       | 11,256 | 24,376 | 47,871  |
| N       | 14,53  | 29,593 | 47,426  |
| O       | 13,614 | 35,108 | 54,886  |
| F       | 17,418 | 34,98  | 62,646  |
| Ne      | 21,559 | 41,07  | 63,5    |
| Na      | 5,138  | 47,29  | 71,65   |
| Mg      | 7,644  | 15,031 | 80,12   |
| Al      | 5,984  | 18,823 | 28,44   |
| Si      | 8,149  | 16,34  | 33,46   |
| P       | 10,484 | 19,72  | 30,156  |
| S       | 10,357 | 23,4   | 35,0    |
| Cl      | 13,01  | 23,80  | 39,90   |
| Ar      | 15,755 | 27,62  | 40,90   |
| K       | 4,339  | 31,81  | 46      |
| Ca      | 6,111  | 11,868 | 51,21   |
| Sc      | 6,54   | 12,80  | 24,75   |
| Ti      | 6,82   | 13,57  | 27,47   |
| V       | 6,74   | 14,65  | 29,31   |
| Cr      | 6,764  | 16,49  | 30,95   |
| Mn      | 7,432  | 15,636 | 33,69   |
| Fe      | 7,87   | 16,18  | 30,643  |
| Co      | 7,86   | 17,05  | 33,49   |
| Ni      | 7,633  | 18,15  | 35,16   |
| Cu      | 7,724  | 20,29  | 36,83   |
| Zn      | 9,391  | 17,96  | 39,70   |
| Ga      | 6,00   | 20,51  | 30,70   |
| Ge      | 7,88   | 15,93  | 34,21   |
| As      | 9,81   | 18,63  | 28,34   |
| Se      | 9,75   | 21,5   | 32      |
| Br      | 11,84  | 21,6   | 35,9    |
| Kr      | 13,996 | 24,56  | 36,9    |
| Rb      | 4,176  | 27,5   | 40      |
| Sr      | 5,692  | 11,027 | —       |
| Y       | 6,38   | 12,23  | 20,5    |
| Zr      | 6,84   | 13,13  | 22,98   |
| Nb      | 6,88   | 14,32  | 25,04   |
| Mo      | 7,10   | 16,15  | 27,13   |
| Tc      | 7,28   | 15,26  | —       |
| Ru      | 7,364  | 16,76  | 28,46   |
| Rh      | 7,46   | 18,07  | 31,05   |
| Pd      | 8,33   | 19,42  | 32,92   |
| Ag      | 7,574  | 21,48  | 34,82   |

# Приложение 2

| Элемент | I      | II     | III   |
|---------|--------|--------|-------|
| Cd      | 8,991  | 16,904 | 37,47 |
| In      | 5,785  | 18,86  | 28,03 |
| Sn      | 7,342  | 14,628 | 30,49 |
| Sb      | 8,639  | 16,5   | 25,3  |
| Te      | 9,01   | 18,6   | 31    |
| J       | 10,454 | 19,09  | —     |
| Xe      | 12,127 | 21,2   | 32,1  |
| Cs      | 3,893  | 25,1   | —     |
| Ba      | 5,210  | 10,001 | —     |
| La      | 5,61   | 11,43  | 19,17 |
| Ce      | ~ 6,57 | 14,8   | 19,70 |
| Pr      | ~ 5,76 | —      | —     |
| Nd      | ~ 5,7  | —      | —     |
| Sm      | 5,6    | ~ 11,4 | —     |
| Eu      | 5,67   | 11,24  | —     |
| Gd      | 6,16   | —      | —     |
| Tb      | 6,74   | —      | —     |
| Dy      | 6,82   | —      | —     |
| Ho      | 6,9    | —      | —     |
| Er      | 6,9    | —      | —     |
| Tu      | 6,9    | —      | —     |
| Yb      | 6,25   | 12,11  | —     |
| Lu      | ~ 5,0  | —      | —     |
| Hf      | 7,0    | 14,9   | —     |
| Ta      | 7,88   | 16,2   | —     |
| W       | 7,98   | 17,7   | —     |
| Re      | 7,87   | 16,6   | —     |
| Os      | 8,7    | 17     | —     |
| Ir      | 9      | —      | —     |
| Pt      | 9,0    | 18,56  | —     |
| Au      | 9,22   | 20,5   | —     |
| Hg      | 10,43  | 18,751 | 34,2  |
| Tl      | 6,106  | 20,42  | 29,8  |
| Pb      | 7,415  | 15,028 | 31,93 |
| Bi      | 7,287  | 16,68  | 25,56 |
| Po      | 8,43   | —      | —     |
| Rn      | 10,746 | —      | —     |
| Ra      | 5,277  | 10,144 | —     |
| Ac      | 6,9    | 12,1   | 20,2  |
| Th      | ~ 5,7  | —      | 29,5  |
| U       | ~ 4    | —      | —     |

# ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Аналитические линии для проведения качественного анализа на кварцевом спектрографе средней дисперсии (ИСП-28)

| Элемент  | Длины волн основных линий, Å | Чувствительность в угольной дуге, % | Наложения        | Длины волн контрольных линий, Å        |
|----------|------------------------------|-------------------------------------|------------------|----------------------------------------|
| 1        | 2                            | 3                                   | 4                | 5                                      |
| Кадмий   | 2288,018 I                   | 0,001                               | As (>0,01%)      | 3261,050 I<br>3403,653 I               |
| Бериллий | 2348,612 I                   | <0,0003                             |                  | 3130,416 II<br>3131,064 II             |
| Мышьяк   | 2349,84 I                    | ≥ 0,01                              |                  | 2860,44 I                              |
| Теллур   | 2385,76 I                    | 0,003—0,01                          |                  | 2383,25 I                              |
| Селен    | 2413,517 I                   | 0,3—1,0                             | Fe               |                                        |
| Бор      | 2497,724 I                   | 0,001                               | Fe               | 2496,773 I                             |
| Ртуть    | 2536,519 I                   | 0,003—0,01                          | Co (>0,1%)       | 3125,668 I<br>3131,546 I<br>3131,845 I |
| Фосфор   | 2535,65 I                    | 0,1                                 | Fe               | 2553,28 I<br>2554,93 I                 |
| Сурьма   | 2598,062 I                   | <0,01                               | Fe               | 2311,469 I<br>2877,915 I               |
| Лютеций  | 2615,42 II                   | 0,001                               | Fe               | 2911,39 II                             |
| Гафний   | 2641,406 II                  | 0,01                                | Th (~0,1%)<br>Fe | 2773,357 II<br>2638,710 II             |
| Германий | 2651,184 I                   | 0,001                               | Pb (>10%)        | 3039,064 I<br>2651,580 I               |
| Платина  | 2659,454 I                   | <0,001                              | Ru (>0,3%)       | 3064,71 I<br>2929,794 I                |
| Золото   | 2675,95 I                    | <0,001                              | Co и W (~1%)     | 2427,95 I                              |
| Тантал   | 2685,11 II                   | <0,03                               | Ti (>1%)         | 2714,674 I<br>2635,583 II              |

# Приложение 3

| 1         | 2                          | 3                 | 4                                                  | 5                                      |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Марганец  | 2801,084 I                 | <0,001            | Zn (>0,1%)                                         | 2794,817 I<br>2798,270 I               |
| Европий   | 2813,95 II                 | 0,01              | Y (>10%)                                           | 2906,68 II<br>2727,77 II               |
| Свинец    | 2833,069 I                 | 0,001             |                                                    | 4057,812 I<br>2802,003 I<br>2873,316 I |
| Торий     | 2837,299 II                | ≥ 0,01            | Zr (>0,1%)<br>U (>1%)                              | 2870,413 II<br>2842,815 II             |
| Олово     | 2839,989 I                 | < 0,001           | Cr (>0,3%)<br>Mn (3%)                              | 3175,046 I<br>3034,120 I               |
| Магний    | 2852,120 I                 | 0,0003—<br>—0,001 | Na (>1%)<br>Fe                                     | 2795,523 II<br>2802,698 II             |
| Уран      | 2865,679                   | ~ 0,1             | Zr и Nb (>0,3%)                                    | 2906,913<br>2908,275<br>3022,207       |
| Кремний   | 2881,595 I                 | 0,001             |                                                    | 2516,109 I<br>2528,510 I               |
| Осмий     | 2909,061 I                 | 0,003             | Mo (>0,1%)<br>V (>0,01%)<br>Cr (>0,3%)<br>Fe       | 3058,66 I                              |
| Эрбий     | 2910,36                    | < 0,03            | Zr (0,1%)<br>Gd (>0,3%)<br>Sm (>0,3%)<br>Ce (>10%) | 2904,47<br>2838,72                     |
| Галлий    | 2943,639 I                 | <0,001            | Ni (>0,1%)<br>Fe                                   | 2944,175 I<br>2874,240 I               |
| Вольфрам  | 2946,981 I                 | <0,01             |                                                    | 2896,446 I<br>2896,008 I               |
| Железо    | 3020,643 I                 | 0,001             |                                                    | 2599,395 II<br>2599,565 I              |
| Гадолиний | 3032,845 II<br>3034,051 II | >0,03             | Sn, As, Cr,<br>Ce, Th                              | 3027,602 II                            |



| 1        | 2                        | 3                  | 4                                          | 5                                                    |
|----------|--------------------------|--------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Индий    | 3039,356 I               | 0,001              | Ge (0,01%)<br>W (1%)<br>Cu (>10%),<br>Fe   | 3256,090 I<br>3258,564 I                             |
| Никель   | 3050,819 I               | 0,001              | V (0,1%)<br>Co (>1%)                       | 3414,765 I                                           |
| Висмут   | 3067,712 I               | 0,001              | Fe (1%)                                    | 2897,975 I<br>2989,029 I                             |
| Алюминий | 3082,159 I<br>3092,716 I | 0,001—<br>—0,003   |                                            | 3944,009 I<br>3961,523 I                             |
| Ниобий   | 3094,172 II              | 0,003              | Al (>0,3%)<br>Cu (>1%)                     | 3130,780 II<br>2927,804 II<br>3163,403 II            |
| Молибден | 3170,333 I               | <0,001             | Fe                                         | 3132,591 I                                           |
| Ванадий  | 3183,982 I               | <0,001             | Ti, Ca                                     | 3185,396 I<br>3183,406 I                             |
| Церий    | 3201,714 II              | 0,1—0,3            | Ti (>3%)<br>Sm (>0,3%)<br>Dy (>1%)         | 3221,171 II<br>3063,010 II                           |
| Иридий   | 3220,772 I               | > 0,003            | Pb (~10%)<br>Ni (<3%)                      | 2924,792 I                                           |
| Иттрий   | 3242,30 II               | <0,003             | Ti (0,01%)                                 | 3216,70 II<br>3327,89 II<br>3203,33 II<br>3195,62 II |
| Медь     | 3247,540 I               | 0,0001—<br>—0,0003 | Fe                                         | 3273,957 I                                           |
| Серебро  | 3280,682 I               | 0,0001             | Mn (>3%)<br>Fe                             | 3382,890 I                                           |
| Иттербий | 3289,36 II               | 0,0003             |                                            | 2891,39 II                                           |
| Лантан   | 3337,49 II               | <0,01              | Cu (>0,3%)<br>Ce (>3%)<br>Yb (>0,3%)<br>Fe | 4333,76 II<br>3245,13 II                             |

| 1        | 2                              | 3       | 4                                               | 5                                      |
|----------|--------------------------------|---------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Цинк     | 3345,020 I                     | 0,01    | Ca (>5%)<br>Mn (>1%)<br>Mo (>0,01%)             | 3345,572 I<br>3282,333 I<br>4810,534 I |
| Титан    | 3349,035 II                    | <0,001  |                                                 | 3372,800 II<br>3088,027 II             |
| Скандий  | 3353,734 II                    | <0,001  | W (1%)<br>Zr (~0,3%)<br>Ti (>0,1%)<br>Cu (>10%) | 3368,946 II<br>2552,38 II              |
| Цирконий | 3391,96 II                     | 0,001   | Ni (>0,1%)<br>Th (>0,03%)<br>Fe                 | 3438,23 II<br>3273,04 II               |
| Палладий | 3421,24 I                      | 0,0003  | Ni (<1%)<br>Cr (0,3%)                           | 3404,60 I<br>3242,72 I                 |
| Родий    | 3434,893 I                     | 0,0005  | Mo (0,3%)<br>Ru (~0,5%)<br>Ir (>0,3%)           | 3474,780 I                             |
| Рутений  | 3436,737 I                     | 0,001   | Ir (<1%)<br>Ni (>0,1%)                          | 3417,353 I                             |
| Кобальт  | 3453,514 I                     | 0,001   | Ni (~0,1%)<br>Cr (>1%)                          | 3449,441 I<br>2424,932 I               |
| Рений    | 3460,465 I                     | <0,001  | Mo и Mn<br>(>0,05%)                             | 3464,726 I<br>3451,880 I               |
| Таллий   | 3775,724 I                     | <0,001  | Ni (> 0,3%)                                     | 3519,24 I<br>2767,87 I                 |
| Кальций  | 3933,664 II }<br>3968,470 II } | <0,001  |                                                 | 4226,728 I<br>3179,332 II              |
| Калий    | 4044,145 I }<br>4047,214 I }   | 0,1—0,3 |                                                 | 3446,38 I<br>3447,41 I                 |
| Хром     | 4254,346 I }<br>4274,803 I }   | <0,001  |                                                 | 3014,915 I<br>2677,19 II<br>2843,24 II |
| Цезий    | 4555,421 I                     | 0,3     | Ba (~0,01%)<br>Ti (~0,1%)<br>Fe                 | 4593,195 I                             |

Приложение 3

| 1        | 2                          | 3                 | 4  | 5                          |
|----------|----------------------------|-------------------|----|----------------------------|
| Стронций | 4607,331 I                 | 0,001             | Mn | 4077,714 II<br>3464,457 II |
| Барий    | 4934,086 II                | 0,001             |    | 4554,033 II<br>2335,269 II |
| Фтор     | CaF<br>5291,0 K            | ~ 0,1—0,05        |    | SrF<br>5772,0 K            |
| Натрий   | 5889,953 I<br>5895,923 I } | 0,001—<br>—0,0003 |    | 3302,34 I<br>3302,94 I     |
| Хлор     | CaCl<br>5934,0             | ~ 1,0             |    |                            |
| Литий    | 6707,74 I                  | <0,001            |    | 3232,61 I<br>4602,99 I     |

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Аналитические линии для проведения анализа на стеклянном спектрографе ИСП-51 (камера УФ-84)

| Элемент   | Длина волны аналитической линии,<br>Å      | Чувствительность в угольной дуге, % |
|-----------|--------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1         | 2                                          | 3                                   |
| Молибден  | 3864,115 I                                 | 0,001                               |
| Алюминий  | 3944,009 I<br>3961,523 I }                 | <0,001                              |
| Диспрозий | 3944,70 II                                 | 0,03                                |
| Эрбий     | 4007,97 I                                  | 0,01—0,03                           |
| Марганец  | 4030,755 I<br>4033,073 I }                 | > 0,0003                            |
| Свинец    | 4057,812 I                                 | <0,001                              |
| Уран      | 4090,135 II<br>4241,669 II }               | 0,03                                |
| Европий   | 4129,73 II                                 | 0,001                               |
| Церий     | 4137,646 II                                | 0,03                                |
| Празеодим | 4222,98 II                                 | 0,03                                |
| Кальций   | 4226,728 I<br>3933,664 II<br>3968,470 II } | 0,0003                              |
| Скандий   | 4246,829 II                                | 0,0003                              |
| Хром      | 4254,346 I<br>4274,803 I }                 | ~ 0,0003                            |
| Самарий   | 4262,677 II<br>4279,678 II }               | ≥ 0,03                              |
| Вольфрам  | 4294,623 I<br>4008,769 I }                 | 0,003                               |
| Неодим    | 4303,573 II<br>4156,083 II }               | 0,03                                |
| Лантан    | 4333,76 II<br>3988,51 II }                 | 0,003—0,01<br>> 0,01                |



Приложение 4

| 1           | 2                          | 3               |
|-------------|----------------------------|-----------------|
| Ванадий     | 4379,238 I<br>4389,974 I   | 0,0003<br>0,001 |
| Индий       | 4511,310 I<br>4101,764 I   | <0,001          |
| Барий       | 4554,033 II<br>4934,086 II | ~ 0,0003        |
| Стронций    | 4607,33 I<br>4077,714 II   | > 0,0003        |
| Фтор (CaF)  | 5291,8 K                   | < 0,1           |
| Таллий      | 5350,527 I                 | 0,001           |
| Натрий      | 5889,953 I<br>5895,923 I   | 0,0003          |
| Хлор (CaCl) | 5934,0 K                   | ~ 1,0           |
| Литий       | 6707,74 I                  | 0,0003          |
| Калий       | 7664,907 I<br>7698,979 I   | <0,001          |
| Рубидий     | 7800,227 I<br>7947,60 I    | <0,001          |
| Цезий       | 8521,10 I<br>8913,50 I     | 0,003           |

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Аналитические линии для проведения анализа  
на дифракционном спектрографе (дисперсия  $2 \cdot \frac{\text{Å}}{\text{мм}}$ ,  
область 3000—3500 Å )

| Элемент   | Длина волны аналитической линии, Å | Чувствительность в угольной дуге, % |
|-----------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1         | 2                                  | 3                                   |
| Гафний    | 3012,90 II                         | 0,003                               |
| Хром      | 3014,915 I                         | ~ 0,0003                            |
| Железо    | 3020,643 I                         | 0,0001                              |
| Мышьяк    | 3032,85 I                          | 0,03                                |
| Германий  | 3039,064 I                         | <0,0001                             |
| Индий     | 3039,356 I<br>3256,090 I           | > 0,0001<br>~ 0,0001                |
| Никель    | 3050,819 I<br>3414,765 I           | ~ 0,0001                            |
| Осмий     | 3058,66 I                          | 0,001                               |
| Платина   | 3064,71 I                          | ~ 0,0003                            |
| Висмут    | 3067,712 I                         | <0,0001                             |
| Барий     | 3071,583 I                         | 0,01                                |
| Алюминий  | 3082,159 I<br>3092,716 I           | 0,0001                              |
| Титан     | 3088,027 II<br>3372,800 II         | 0,0001                              |
| Магний    | 3096,902 I                         | 0,01                                |
| Гадолиний | 3100,504 II<br>3032,845 II         | <0,001                              |
| Торий     | 3108,298 II                        | ~ 0,003                             |
| Европий   | 3111,43 I                          | 0,003                               |
| Неодим    | 3115,172 II<br>3259,23 II          | 0,03                                |
| Золото    | 3122,782 I                         | >0,001                              |
| Ртуть     | 3125,668 I<br>3131,546 I           | <0,1                                |
| Бериллий  | 3130,416 II<br>3131,064 II         | <0,0001                             |
| Тулий     | 3131,257 II                        | >0,00003                            |

Приложение 5

| 1         | 2                         | 3                 |
|-----------|---------------------------|-------------------|
| Молибден  | 3132,591 I<br>3170,333 I  | <0,0001<br>0,0001 |
| Ниобий    | 3163,403 II               | ~0,0003           |
| Празеодим | 3168,24 II                | <0,1              |
| Олово     | 3175,046 I<br>3034,120 I  | ~0,0001           |
| Теллур    | 3175,11 I                 | 1,0               |
| Кальций   | 3179,332 II               | ~0,003            |
| Ванадий   | 3183,982 I<br>3185,396 I  | <0,0001           |
| Церий     | 3201,714 II               | 0,01              |
| Самарий   | 3152,09 II<br>3218,614 II | >0,03             |
| Вольфрам  | 3215,578 I                | <0,01             |
| Свинец    | 3220,538 I                | >0,1              |
| Иридий    | 3220,772 I                | ~0,0005           |
| Таллий    | 3229,75 I                 | ~0,01             |
| Эрбий     | 3230,591<br>3312,42       | 0,003             |
| Литий     | 3232,61 I                 | >0,01             |
| Иттрий    | 3242,30 II                | <0,0001           |
| Лантан    | 3245,13 II                | ~0,001            |
| Медь      | 3247,540 I<br>3273,957 I  | ~0,00001          |
| Фосфор    | 3255,3* Ф<br>3270,5* Ф    | >0,3              |
| Кадмий    | 3261,050 I                | <0,0003           |
| Сурьма    | 3267,51 I<br>3232,52 I    | <0,003            |
| Уран      | 3270,12 II                | 0,03              |
| Лютеций   | 3281,75 I<br>3312,12 I    | 0,001             |
| Серебро   | 3280,682 I<br>3382,890 I  | ~0,00001          |

Приложение 5

| 1         | 2                          | 3                  |
|-----------|----------------------------|--------------------|
| Иттербий  | 3289,36 II                 | ~0,00003           |
| Натрий    | 3302,34 I<br>3302,94 I     | <0,01              |
| Тантал    | 3311,162 I                 | ~0,01              |
| Тербий    | 3324,40 II                 | 0,003              |
| Цинк      | 3345,020 I                 | <0,001             |
| Скандий   | 3353,734 II<br>3368,946 II | <0,0001            |
| Цирконий  | 3279,26 II<br>3273,04 II   | ~0,0003            |
| Палладий  | 3404,60 I<br>3242,72 I     | ~0,0001            |
| Диспрозий | 3407,79<br>3319,88         | >0,001             |
| Родий     | 3434,893 I<br>3396,85 I    | <0,0001<br><0,0003 |
| Рутений   | 3436,737 I                 | 0,0003             |
| Калий     | 3446,38 I<br>3447,41 I     | <0,3               |
| Кобальт   | 3453,514 I                 | <0,0001            |
| Гольмий   | 3456,00 II<br>3398,98 II   | 0,001              |
| Рений     | 3460,465 I<br>3464,726 I   | 0,0001<br>0,0003   |
| Стронций  | 3464,457 II                | <0,003             |

\* Канты молекулярных полос РО, Ф — фиолетовое оттенение.



ПРИЛОЖЕНИЕ 6\*

Содержание редких и рассеянных элементов в наиболее распространенных минералах\*\*

| Элементы | Минералы     | Содержание элементов, % | Примечание                                                                                 |
|----------|--------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | 2            | 3                       | 4                                                                                          |
| Галлий   | Сфалерит     | 0,0003—0,05             | В редких случаях до 0,15%.                                                                 |
|          | Полевой шпат | 0,001—0,03              |                                                                                            |
|          | Мусковит     | до 0,05                 |                                                                                            |
|          | Лепидолит    | 0,003—0,05              |                                                                                            |
|          | Турмалин     | до 0,04                 |                                                                                            |
|          | Бокситы      | 0,001—0,01              |                                                                                            |
| Гафний   | Германит     | 0,7                     | Редкий минерал, отличающийся наиболее высоким содержанием галлия.                          |
|          | Циркон       | 0,2—6,0                 |                                                                                            |
|          | Тортвейтит   | до 2,0                  |                                                                                            |
| Германий | Сфалерит     | 0,0001—0,1              | В разновидностях циркона — альвита и цитролита — содержание гафния может достигать 10—15%. |
|          | Энаргит      | 0,01—0,1                |                                                                                            |
|          | Гематит      | до 0,01—0,1             |                                                                                            |
|          | Магнетит     | ~ 0,01                  |                                                                                            |
|          | Лепидолит    | 0,001—0,003             |                                                                                            |
|          | Сподумен     | ~ 0,01—0,03             |                                                                                            |
|          | Топаз        | до 0,1                  |                                                                                            |
|          | Золы углей   | до 0,1                  |                                                                                            |
| Индий    | Сфалерит     | до 0,01—0,1             | В единичных пробах мало-зольных углей до 1,0%.                                             |
|          | Станнин      | 0,01—0,03               |                                                                                            |

\* Приводимые данные охватывают только часть имеющегося в литературе материала, и желательно их систематически уточнять и дополнять новыми сведениями.

\*\* Для некоторых элементов указано также их содержание в золах углей (Ge, Cd, Sc), боксите (Ga) и отдельных редких минералах, где эти примеси представляют особый интерес.

Приложение 6

| 1       | 2                                                                  | 3                   | 4                                                                                                  |
|---------|--------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Кадмий  | Касситерит                                                         | до 0,001—<br>—0,01  | В некоторых разновидностях сфалерита отмечено до 2—5% кадмия.                                      |
|         | Сфалерит                                                           | 0,04—1,0            |                                                                                                    |
|         | Галенит                                                            | до 0,01—0,05        |                                                                                                    |
|         | Блеклые руды                                                       | 0,02—0,3            |                                                                                                    |
| Ниобий  | Золы углей                                                         | до 0,005            | Ниобиевая разновидность минерала — дизаналит — содержит до 22,73% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . |
|         | Вольфрамит                                                         | до 2,0              |                                                                                                    |
|         | Касситерит                                                         | до 2,4              |                                                                                                    |
|         | Сфен                                                               | до 2,3              |                                                                                                    |
|         | Рутил                                                              | до 0,2              |                                                                                                    |
|         | Ильменит                                                           | до 0,3—0,9          |                                                                                                    |
|         | Циркон                                                             | до 0,02             |                                                                                                    |
|         | Биотит                                                             | до 0,13             |                                                                                                    |
| Рений   | Мусковит                                                           | до 0,025            | В единичных случаях до 0,3—2%.                                                                     |
|         | Перовскит                                                          | до 2,0              |                                                                                                    |
|         | Молибденит                                                         | 0,0001—0,1          |                                                                                                    |
|         | Сульфидные руды некоторых медных и полиметаллических месторождений | 0,00001—<br>—0,01   |                                                                                                    |
| Ртуть   | Блеклые руды                                                       | 0,0003—0,5          | В единичных случаях до 0,1%.                                                                       |
|         | Сфалерит                                                           | 0,0001—<br>—0,02    |                                                                                                    |
|         | Галенит                                                            | до 0,01             |                                                                                                    |
|         | Пирит                                                              | до 0,001—<br>—0,002 |                                                                                                    |
|         | Борнит                                                             | до 0,0003           |                                                                                                    |
|         | Халькозин                                                          | 0,0001—<br>—0,002   |                                                                                                    |
| Рубидий | Антимонит                                                          | 0,0001—<br>—0,01    | В отдельных случаях до 0,05%.                                                                      |
|         | Полевой шпат                                                       | 0,003—0,3           |                                                                                                    |

| 1       | 2                                                                             | 3                                                                   | 4                                                                                              |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
|         | Биотит<br>Мусковит<br>Лепидолит<br>Поллуцит<br>Берилл<br>Сильвин<br>Карналлит | 0,01—0,5<br>0,005—1,5<br>0,1—2,5<br>0,2—1,5<br>0,001—0,1<br>до 0,04 |                                                                                                |
| Селен   | Галенит                                                                       | <0,0001—<br>—0,03                                                   | В отдельных редких случаях до 1%.                                                              |
|         | Пирит                                                                         | 0,0002—0,01                                                         | В отдельных редких случаях до 3,0%.                                                            |
|         | Сфалерит                                                                      | до 0,01                                                             |                                                                                                |
|         | Халькопирит                                                                   | 0,0001—0,01                                                         | В отдельных случаях до 0,14%.                                                                  |
|         | Арсенопирит<br>Молибденит<br>Блеклые руды<br>Ярозит                           | до 0,01<br>до 0,06<br>до 0,15<br>до 0,3                             |                                                                                                |
| Скандий | Вольфрамит                                                                    | 0,001—1,0                                                           |                                                                                                |
|         | Касситерит                                                                    | 0,001—0,5                                                           |                                                                                                |
|         | Шеелит                                                                        | до 0,05                                                             |                                                                                                |
|         | Ксенотим                                                                      | до 0,1                                                              |                                                                                                |
|         | Берилл                                                                        | 0,0003—0,1                                                          | Скандием обогащены цирконы с высоким содержанием иттрия.                                       |
|         | Циркон                                                                        | 0,003—0,1                                                           |                                                                                                |
|         | Биотит                                                                        | 0,0003—0,02                                                         | В отдельных редких случаях до 0,05—0,1%.                                                       |
|         | Мусковит                                                                      | 0,0003—0,1                                                          | Наиболее богатые скандием мусковиты отличаются повышенным содержанием железа (ферримусковиты). |
|         | Турмалин                                                                      | 0,0001—0,03                                                         |                                                                                                |
|         | Гранаты                                                                       | 0,0001—0,05                                                         | Скандием обогащены гранаты с высоким содержанием иттрия.                                       |
|         | Роговая обманка                                                               | до 0,05                                                             | В отдельных редких случаях до 0,5%.                                                            |
|         | Золы углей                                                                    | до 0,02                                                             |                                                                                                |

| 1      | 2                                                               | 3                                                                   | 4                                                                            |
|--------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Таллий | Галенит<br>Буланжерит<br>Геокронит<br>Сфалерит                  | 0,0001—0,03<br>до 0,005—0,1<br>0,01—0,5<br>0,0001—<br>—0,005        |                                                                              |
|        | Пирит                                                           | 0,0001—0,01                                                         | Содержание таллия в пиритах увеличивается с повышением концентрации мышьяка. |
|        | Марказит                                                        | 0,0001—0,03                                                         | В единичных случаях до 0,5%.                                                 |
|        | Полевой шпат                                                    | 0,00005—0,03                                                        | Наибольшие содержания таллия наблюдаются в амазонитах.                       |
|        | Биотит<br>Мусковит                                              | 0,001—0,006<br>0,0002—0,05                                          | Содержание таллия в мусковите пропорционально содержанию рубидия.            |
|        | Лепидолит<br>Поллуцит<br>Псиломелан                             | 0,001—0,05<br>0,001—0,05<br>0,001—0,005                             | В отдельных случаях до 0,03%.                                                |
| Тантал | Вольфрамит<br>Касситерит<br>Сфен<br>Рутил<br>Ильменит<br>Циркон | до 0,6<br>до 3,3<br>до 0,1<br>до 0,03—0,05<br>0,0005—0,05<br>до 0,3 |                                                                              |
|        | Биотит                                                          | до 0,08                                                             | Тантал в биотите изоморфно замещает титан.                                   |
|        | Мусковит<br>Перовскит                                           | до 0,0008<br>до 0,009—0,1                                           |                                                                              |
| Теллур | Галенит                                                         | 0,001—0,1                                                           | В отдельных случаях до 0,4%.                                                 |
|        | Сфалерит<br>Пирит<br>Халькопирит                                | до 0,01<br>0,0001—0,003<br>0,0001—0,01                              |                                                                              |
|        | Висмутин                                                        | до 0,05                                                             | В отдельных редких случаях до 0,5%.                                          |
|        |                                                                 |                                                                     |                                                                              |
| Цезий  | Полевой шпат<br>Биотит<br>Мусковит<br>Лепидолит                 | 0,001—0,02<br>0,001—0,3<br>0,001—0,05<br>0,03—0,5                   | В амазонитах до 0,25%.                                                       |
|        | Берилл                                                          | 0,01—0,3                                                            | В отдельных разностях берилла содержание цезия достигает 3—4%.               |
|        | Карналлит                                                       | до 0,01                                                             |                                                                              |
|        |                                                                 |                                                                     |                                                                              |
|        |                                                                 |                                                                     |                                                                              |



# ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                       | Стр. |
|-------------------------------------------------------|------|
| Предисловие                                           | 3    |
| Введение                                              | 5    |
| Глава I. Электрическая дуга и ее излучение            | 8    |
| Некоторые свойства электрической дуги                 | 9    |
| Испарение веществ из угольного электрода              | 15   |
| Диссоциация и ионизация газа в дуге                   | 25   |
| Оптическое излучение плазмы дуги                      | 31   |
| Атомные спектры                                       | —    |
| Интенсивность спектральных линий                      | 40   |
| Молекулярные спектры                                  | 52   |
| Дуговой разряд в различных газах                      | 57   |
| Глава II. Проведение анализа                          | 66   |
| Выбор аппаратуры                                      | 80   |
| Фотоматериалы                                         | 85   |
| Приготовление эталонов и выбор буферной смеси         | 90   |
| Получение спектрограмм                                | 102  |
| Расшифровка спектрограмм                              | 111  |
| О чувствительности анализа                            | 119  |
| Глава III. Определение элементов                      | —    |
| Распространенность химических элементов в земной коре | 124  |
| Подготовка проб к анализу                             | 128  |
| Определение отдельных элементов                       | 129  |
| Алюминий                                              | 130  |
| Бериллий                                              | 131  |
| Бор                                                   | 132  |
| Ванадий                                               | 133  |
| Висмут                                                | 134  |
| Вольфрам                                              | 135  |
| Галлий                                                | 137  |
| Германий                                              | —    |
| Железо                                                | 139  |
| Золото                                                | 140  |
| Индий                                                 | 142  |
| Кадмий                                                | 144  |
| Кобальт                                               | 145  |
| Кремний                                               | 146  |

|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Магний                                                                                                           | 147 |
| Марганец                                                                                                         | 148 |
| Медь                                                                                                             | —   |
| Молибден                                                                                                         | 149 |
| Мышьяк                                                                                                           | 150 |
| Никель                                                                                                           | 151 |
| Ниобий                                                                                                           | 152 |
| Олово                                                                                                            | 153 |
| Элементы платиновой группы                                                                                       | 154 |
| Редкоземельные элементы и иттрий                                                                                 | 160 |
| Рений                                                                                                            | 175 |
| Ртуть                                                                                                            | 180 |
| Свинец                                                                                                           | 181 |
| Серебро                                                                                                          | —   |
| Скандий                                                                                                          | 183 |
| Сурьма                                                                                                           | 184 |
| Таллий                                                                                                           | 185 |
| Тантал                                                                                                           | 187 |
| Теллур, селен и сера                                                                                             | 188 |
| Титан                                                                                                            | 190 |
| Торий, уран                                                                                                      | 191 |
| Углерод                                                                                                          | 193 |
| Фосфор                                                                                                           | 194 |
| Фтор, хлор, бром и иод                                                                                           | 195 |
| Хром                                                                                                             | 197 |
| Цинк                                                                                                             | 198 |
| Цирконий и гафний                                                                                                | 200 |
| Щелочные элементы                                                                                                | 202 |
| Щелочноземельные элементы                                                                                        | 207 |
| Литература                                                                                                       | 210 |
| Приложения:                                                                                                      | —   |
| Периодическая система элементов Д. И. Менделеева                                                                 | 220 |
| Потенциалы ионизации атомов и ионов                                                                              | 222 |
| Аналитические линии для проведения качественного анализа на кварцевом спектрографе средней дисперсии (ИСП-28)    | 224 |
| Аналитические линии для проведения анализа на стеклянном спектрографе ИСП-51 (камера УФ-84)                      | 229 |
| Аналитические линии для проведения анализа на дифракционном спектрографе (дисперсия 2 Å/мм, область 3000—3500 Å) | 231 |
| Содержание редких и рассеянных элементов в наиболее распространенных минералах                                   | 234 |

*Сергей Ксенофонович Калинин, Эмиль Ефраимович Файн*

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Редактор *Л. С. Ржондковская*  
Худ. редактор *И. Д. Сущих*  
Тех. редактор *П. Ф. Алферова*  
Корректор *Н. А. Менжулина*

\* \* \*

Сдано в набор 4/I 1962 г. Подписано к печати 20/III 1962 г.  
Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Физ. л. 15+8 вклеск. Усл. печ. л. 12,30.  
Уч.-изд. л. 15. Тираж 4000. УГ01360. Цена 1 руб. 20 коп.

\* \* \*

Типография Издательства АН КазССР, г. Алма-Ата, ул. Шевченко,  
28. Зак. 3.